

Synthese und Charakterisierung neuer Redox-aktiver
Metall-organischer Gerüstverbindungen
mit 1,1'-Ferrocendicarboxylationen

Kumulative Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Jannik Benecke

Institut für Anorganische Chemie

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Mai 2021

1. Gutachter/in: Prof. Dr. Nobert Stock

2. Gutachter/in: Prof. Dr. Malte Behrens

Tag der mündlichen Prüfung: Kiel, 28.07.2021

Zum Druck genehmigt: Kiel, 28.07.2021

Meiner Freundin und meiner Familie

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese Metall-organischer Gerüstverbindungen unter Einsatz von dreiwertigen Metallionen (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} und Sc^{3+}) und dem Metallocen-basierten Linkermolekül 1,1'-Ferrocendicarboxylat und deren Charakterisierung. In diesem Zusammenhang wurde der Linker aufgrund seiner redox-aktiven Eigenschaften und der intrinsischen Flexibilität ausgewählt. Unter Verwendung von Aluminiumsulfat und 1,1'-Ferrocendicarbonsäure (H_2FcDC) konnte der erste permant poröse MOF Al-MIL-53-FcDC ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{FcC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4)]$) basierend auf dem Linker hergestellt werden. Die Kristallstruktur der Verbindung besteht dabei aus Ketten *trans*-eckenverknüpfter Oktaeder, welche über Linkermoleküle zu vier weiteren Ketten verknüpft sind, woraus die Poren resultieren. Al-MIL-53-FcDC weist eine spezifische Oberfläche von $340 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Durch die Kombinationen von UV/VIS-, Mössbauer- und ESR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass die Linkermoleküle hauptsächlich in ihrer Ferrocenform ($\text{Fe}(\text{II})$) vorliegen. Lediglich eine vernachlässigbare kleine Menge an Linkermolekülen konnte in der Probe als oxidierte Form des Linkers (Ferrocenium-Ion ($\text{Fe}(\text{III})$)) nachgewiesen werden. Die elektrochemischen Eigenschaften des MOFs wurden durch cyclovoltammetrische Messungen bestimmt. Hierbei konnte die reversible Oxidation bzw. Reduktion des Linkers unter Erhalt der Gerüststruktur nachgewiesen werden.

Durch die Kombination verschiedener Indiumsalze (Indium(III)chlorid und Indium(III)nitrat) und H_2FcDC konnten vier neue Polymorphe der Zusammensetzung $[\text{In}(\text{OH})(\text{FcC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4)]$ synthetisiert werden. Hierbei wurden unter Verwendung konventioneller lösungsmittelbasierter Synthesebedingungen und der Variation der Syntheseparameter Reaktionstemperatur, Modulatoreinsatz und Lösungsmittel zwei neue MOFs (In-MIL-53-FcDC_*a* und CAU-43) und ein neues 1D-Koordinationspolymer (In-FcDC) erhalten. CAU-43 weist dabei eine für Indium-MOFs bisher unbekannte Struktur auf und besteht aus Ketten eckenverknüpfter *cis-trans*-Oktaeder, welche zu vier benachbarten IBUs durch den Linker FcDC^{2-} verknüpft sind. Durch die thermische Behandlung von CAU-43 konnte eine irreversible Umwandlung zu In-MIL-53-FcDC_*b* mithilfe von pulverdiffraktometrischen Messungen bei verschiedenen Temperaturen (VT-PXRD) nachgewiesen werden. Die Verbindungen In-MIL-53-FcDC_*a* und *b* kristallisieren in dem MIL-53-Strukturtyp und sind somit isostrukturell zu Al-MIL-53-FcDC, unterscheiden sich jedoch strukturell in der Raumgruppensymmetrie ($C2/m$ und $P-1$).

Ein neues Scandium-basiertes 3D-Koordinationspolymer, genannt CAU-50, mit der Zusammensetzung $[\text{Sc}_2(\text{FcDC})_3]$, konnte durch die Kombination von Scandium(III)nitrat und H_2FcDC synthetisiert werden. Die Kristallstruktur konnte aus Elektronbeugungsdaten an Einkristallen und röntgenpulverdiffraktometrischen Daten gelöst und verfeinert werden. Die CAU-50-Struktur stellt die erste 3D-Struktur eines Koordinationspolymer dar, in der FcDC^{2-} drei verschiedene Rotationskonformationen in der Struktur annimmt. Dabei besteht die Struktur aus isolierten Scandiumsauerstoffoktaedern, welche durch Carboxylatgruppen des Linkers zu Ketten verknüpft sind.

Die antiperiplanare und antiklinale ekliptische Konformere des Linkers dienen als verknüpfende Elemente zwischen den IBUs und das antiklinal gestaffelte Konformer als kappendes Element entlang der anorganischen Baueinheit (IBU; engl. Inorganic Building Unit), wobei im letzteren Fall die selbstmodulierenden Eigenschaften des Linkers verdeutlicht werden konnten.

Mit Ga-MIL-53-FcDC ($[\text{Ga}(\text{OH})(\text{FcC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4)]$) konnte in dieser Arbeit eine weitere zu den Aluminium- und Indium-basierten Verbindungen isostruktureller MOF hergestellt werden. Im Gegensatz zu den anderen Verbindungen konnte mit Ga-MIL-53-FcDC der erste FcDC²⁻-basierte strukturell flexible MOF erhalten und im Detail charakterisiert werden. Dabei zeigt der Gallium-basierte MOF in Abhängigkeit adsorbierter Gastmoleküle (Pyrazin oder Iod) strukturelle Flexibilität, wobei sich die Ferroceneinheiten des Linkers verkippen, sobald die sterisch anspruchsvollen Gäste in die Kanäle des MOFs adsorbiert werden. Die Flexibilität und die strukturellen Änderungen konnten durch Rietveld-Verfeinerungen aus Röntgenpulverbeugungsdaten bestimmt werden. Diese können auf die Ausbildung verschiedener Torsionswinkel in der IBU und am Linker zurückgeführt werden.

Abstract

The present work deals with the synthesis and their characterisation of new metal-organic frameworks using trivalent metal ions (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} und Sc^{3+}) and the metallocene-based linker 1,1'-ferrocenedicarboxylate. In this context, this linker was selected due to its redox-active properties and its intrinsic flexibility. Using aluminium sulfate 18-hydrate and 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid (H_2FcDC), the first permanently porous MOF based on this linker molecule, Al-MIL-53-FcDC ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{FeC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4)]$) was synthesised. The structure of the compound is based on chains of *trans*-corner shared AlO_6 -octahedra which are connected via FcDC^{2-} ions to four adjacent chains. Thus a channel-like pore structure is formed and Al-MIL-53-FcDC exhibits a specific surface area of $340 \text{ m}^2/\text{g}$. Combining UV/VIS-, Mössbauer- und ESR-spectroscopy, the oxidation state of the linker molecule was determined. The linker is nearly exclusively present in its ferrocene form ($\text{Fe}(\text{II})$). Only a negligibly small amount of oxidised linker (ferrocenium ion ($\text{Fe}(\text{III})$)) could be detected. The electrochemical properties of the ferrocene based MOF was characterised via cyclic voltammetry. In this context the reversible oxidation/reduction of the linker under preservation of the MOF structure could be verified.

By the combination of different indium salts (indium(III)chloride und indium(III)nitrate) and H_2FcDC as reactants, four new polymorphs with the composition $[(\text{In}(\text{OH})(\text{FeC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4)]$ could be synthesised. Two new MOFs (In-MIL-53-FcDC_*a* und CAU-43) and one new 1D-coordination polymer (In-FcDC) could be obtained using conventional solvent-based synthetic conditions by variation of the synthetic parameters reaction temperature, addition of modulator and solvent. CAU-43 exhibits a structure which is unknown for indium based MOFs up to now. The structure contains chains of *cis-trans*-corner-sharing InO_6 octahedra. These chains are linked via FcDC^{2-} ions to four adjacent IBUs. Thermal treatment (variable temperature powder X-Ray diffraction measurements (VT-PXRD)) leads to an irreversible phase transformation and the new phase In-MIL-53-FcDC_*b* could be obtained. The compounds In-MIL-53-FcDC_*a* und *b* crystallise in the same MIL-53 structure type, hence they are isostructural to Al-MIL-53-FcDC, but in different space group symmetries ($C2/m$ und $P-1$), respectively.

A new scandium based 3D coordination polymer with the composition $[\text{Sc}_2(\text{FcDC})_3]$, denoted as CAU-50, could be synthesised using scandium nitrate and H_2FcDC . The crystal structure could be solved and refined from three-dimensional electron diffraction (ED) and powder X-ray diffraction data. CAU-50 is the first example of a 3D coordination polymer in which three different conformers of FcDC^{2-} are observed. The inorganic building unit of the MOF is based on two crystallographically independent ScO_6 octahedra which are connected to chains through the carboxylate groups of the FcDC^{2-} ions. The antiperiplanar and anticlinal eclipsed conformers act as connectors between the IBUs and the synclinal staggered conformer serves as a capping ligand, demonstrating the self-modulating properties of FcDC^{2-} .

With Ga-MIL-53-FcDC $[(\text{Ga}(\text{OH})(\text{FeC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4)]$ another compound isostructural to the aluminium and indium based MOFs could be synthesised. In contrast to the other compounds, Ga-MIL-53-FcDC represents the first example of a FcDC^{2-} based MOF which shows structural flexibility. The structural flexibility is triggered by guest molecule (iodine or pyrazine) that are observed in the pores of the compound. The framework flexibility is due to tilting of the ferrocene units upon adsorption of the guest molecules. The flexible parts of the framework could be identified from PXRD data by Rietveld refinement. The flexibility depends on the different torsion angles within the IBU and the torsion angle of the carboxylate groups of FcDC^{2-} relative to the aromatic ring.

Danksagung

Im Rahmen dieser Danksagung möchte ich mich bei einer Reihe von Personen bedanken, die mich bei Arbeiten während dieser Doktorarbeit unterstützt haben.

Zu aller Erst gilt ein besonderer Dank Herrn Prof. Dr. Norbert Stock für die Möglichkeit meine Doktorarbeit in Ihrem Arbeitskreis schreiben zu können. Weiterhin bedanke ich mich für die Betreuung und Unterstützung während der gesamten Promotionszeit.

Als zweites möchte ich mich bei Herrn Dr. Helge Reinsch bedanken, der als erster Ansprechpartner in meiner Doktorarbeit fungierte. Viele informative und kritische Diskussionen haben mir dabei geholfen die vorliegende Arbeit zu gestalten. In einem Bereich seines Projektes mit gearbeitet zu haben, hat mir sehr viel Freude bereitet.

Ohne ein angenehmes Arbeitsklima macht die Arbeit nur halb so viel Spaß. In diesem Fall möchte ich mich beim gesamten Arbeitskreis Stock für die gemeinsame Zeit und gegenseitige Unterstützung bedanken. Ein besonderer Dank gilt hierbei Timo Rabe für die freundliche gemeinsame Arbeitsatmosphäre im Labor.

Ohne Kooperationen mit anderen Arbeitsgruppen wären viele Erkenntnisse dieser Arbeit unentdeckt geblieben. Dafür möchte ich mich bei insbesondere bei Herrn Erik Svensson Grape (Stockholm University) und Herrn Andrew Ken Inge (Stockholm University) für die Arbeiten im Bereich der Elektronenbeugungsexperimente bzw. Herrn Dr. Tobias A. Engesser (CAU Kiel) und Herrn Dr. Sebastian Mangelsen (CAU Kiel) für die gemeinsamen Arbeiten im Bereich der Mössbauerspektroskopie bzw. Cyclovoltammetrie bedanken.

Ohne unzählige Messungen typischer Charakterisierungsmethoden wäre die Publikation von den Ergebnissen dieser Arbeit nicht möglich gewesen. Aus diesem Grund möchte ich mich bei der spektroskopischen Abteilung der anorganischen Chemie, dem Arbeitskreis Bensch und dem Arbeitskreis Tuzek für die zahlreichen Messungen bedanken.

Des Weiteren sei dem Bachelor-Studenten und F-Praktikanten Bosse Hemstra und Alexander Fuß für die Unterstützung in dieser Arbeit gedankt.

Zum Schluss möchte ich mich noch bei Personen bedanken, die mir am Nächsten sind. Bei meiner Freundin Rebecca Werth bedanke ich mich herzlichst für die bedingungslose Unterstützung während meiner gesamten Promotion. Zudem bei meiner gesamten Familie, die immer ein offenes Ohr für Probleme hatte und mich zielführend unterstützt hat. Ich bin mir durchaus bewusst, dass ohne eure moralische Unterstützung diese Arbeit nicht so entstanden wäre, wie sie es ist.

Abkürzungsverzeichnis

<i>a,a</i>	<i>axial, axial</i>
ac	activated
as	as synthesised
BET	Sorptions- Auswertungsmethode nach S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller
1,3-BDC ²⁻	1,3-Benzoldicarboxylat (Isophthalat)
1,4-BDC ²⁻	1,4-Benzoldicarboxylat (Terephthalation)
4,4'-Bipy	4,4'-Bipyridin
4,4'-BPDC ²⁻	4,4'-Biphenyldicarboxylat
4,4'-BPP	4,4'-Trimethylenbipyridin
CAU	Christian-Albrechts-Universität
CcDC ²⁻	1,1'-Cobaltoceniumiondicarboxylat
CDC ²⁻	Cyclohexandicarboxylat
COF	Covalent-organic framework
CV	Cyclovoltammetrie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
DPD	1,4-Di(pyridin-4-yl)benzol
DPNDI	N,N'-Di(4-pyridyl)-1,4,5,8-naphthalentetracarboxydiimid
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
<i>e,e</i>	<i>equatorial, equatorial</i>
ESR	Elektronspinresonanz
EtOH	Ethanol
FcDC ²⁻	1,1'-Ferrocendicarboxylat
FcTC ²⁻	1,1',3,3'-Ferrocenotetracarboxylat
2,5-FDC ²⁻	2,5-Furandicarboxylat
GOF	Goodness-of-fit
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MeOH	Methanol
MIL	Matériaux de L'Institute Lavoisier
min	Minuten
MOFs	Metal-organic framework
PHEN	1,10-Phenanthrolin
PXRD	Powder X-Ray Diffraction
PzDC ²⁻	1-H-Pyrazol-3,5-dicarboxylat

RcDC ²⁻	1,1'-Ruthenocendicarboxylat
RcTC ²⁻	1,1',3,3'-Ruthenocentetracarboxylat
SI	Supporting Information
TG	Thermogravimetrie
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin.
UiO	University of Oslo
UV/VIS	Ultraviolett/Visuell
VT-PXRD	Variable Temperature Powder X-Ray Diffraction
4,4'-BPE	4,4'-Vinylbipyridin
ZIF	Zeolitic-imidazolate framework

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung.....	I
Abstract	III
Danksagung	V
Abkürzungsverzeichnis	VII
I Allgemeiner Teil	
1 Einleitung	1
2 Präparative Methode.....	4
2.1 Solvothermalsynthese.....	4
3 Charakterisierungsmethoden	6
3.1 Cyclovoltammetrie	9
3.1.1 Einführung.....	9
3.1.2 Theoretische Grundlagen der Cyclovoltammetrie.....	10
3.1.3 Experimentelle Grundlagen der Methode.....	13
II Kumulativer Hauptteil	
4 Redox-aktive MOFs	17
4.1 Redox-aktive Bestandteile von MOFs: IBUs, Linker und Gäste	17
4.2 Ferrocen.....	24
4.3 Koordinationspolymere und MOFs mit Ferrocen-haltigen Linkern.....	26
4.4 Ergebnisse	34
4.4.1 A porous and redox active ferrocenedicarboxylic acid based aluminium MOF with a MIL-53 architecture	34
4.4.2 Polymorphous Indium Metal–organic Frameworks Based on a Ferrocene Linker: Redox Activity, Porosity, and Structural Diversity	43
4.4.3 Observation of three different linker conformers in a scandium ferrocenedicarboxylate coordination polymer	55
4.4.4 A flexible and porous ferrocene based gallium MOF with MIL-53.....	61
architecture.	61
5 Zusammenfassung	70
5.1 Allgemeines.....	70

5.2 Synthese und Charakterisierung von Ferrocen-haltigen MOFs des MIL-53-Strukturtyps.....	74
5.3 Synthese und Charakterisierung von Indium- bzw. Scandium-basierten MOFs und Koordinationspolymeren	80
6 Ausblick	84
7 Literatur.....	86
III Anhang	
8 SI zu “A porous and redox active ferrocenedicarboxylic acid based aluminium MOF with a MIL-53 architecture”	96
9 SI zu “Polymorphous Indium Metal–Organic Frameworks Based on a Ferrocene Linker: Redox Activity, Porosity, and Structural Diversity”	118
10 SI zu “Observation of three different linker conformers in a scandium ferrocenedicarboxylate coordination polymer”.....	153
11 SI zu “A flexible and porous ferrocene based gallium MOF with MIL-53.....	176
architecture.“	176
12 Berechnungen des Rotationsprofils von 1,1'-Ferrocendicarbonsäure.....	203
Curriculum Vitae.....	212
Tagungsbeiträge	213
Publikationen.....	214
Eidesstattliche Erklärung.....	215

I Allgemeiner Teil

1 Einleitung

Die Verbindungsklasse der Metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs; engl. Metal-organic frameworks) hat sich in den letzten drei Dekaden zu einem intensivst untersuchten Forschungsbereich entwickelt.^{1–5} MOFs stellen potentiell poröse Koordinationsnetzwerke dar und gehören somit zu der Stoffklasse der porösen Festkörper.⁶ Zu dieser Stoffklasse gehören neben den textuell porösen Verbindungen wie z.B. Aktivkohle^{7,8} oder Metalloxiden^{9,10} auch verschiedene Verbindungsklassen, die eine Porosität aufgrund ihrer Kristallstruktur aufweisen. Hierzu gehören vorwiegend MOFs,^{11,12} ZIFs (zeolitic-imidazolate frameworks),^{13–15} Zeolithe^{16–18} oder COFs (covalent-organic frameworks),^{19–21} welche nicht zwingend kristalliner Natur sein müssen. Eine Einteilung der porösen Festkörper kann in diesem Zusammenhang durch die Porengröße geschehen. Die IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) teilt diese Stoffklasse in mikroporöse (bis 2 nm große Poren), mesoporöse (2–50 nm) und makroporöse Verbindungen (> 50 nm) ein.^{22,23} Nach neueren Erkenntnissen kann weiterhin innerhalb der Mikroporen in supermikroporöse (0,7 nm), ultramikroporöse (< 0,7 nm) und submikroporöse (< 0,4 nm) Dimensionen unterschieden werden.²⁴

MOFs lassen sich überwiegend zu den mikroporösen Verbindungen zählen, wobei aber auch mesoporöse Verbindungen bekannt sind.²⁵ Im Vergleich zu den textuell porösen Materialien weisen MOFs eine enge Porengrößenverteilung auf. Durch den modularen Aufbau dieser Verbindungen lassen sich neue Materialien entwickeln, wobei gezielt Einfluss auf die Porengröße bzw. -eigenschaften genommen werden kann.^{26,27} Durch diese einstellbaren Eigenschaften und die daraus resultierenden hohen spezifischen Oberflächen werden potentielle Anwendungen wie z.B. in der Katalyse,^{28–30} der Gastrennung^{31–33} bzw. -speicherung,^{17,34,35} der Sensorik^{36–38} oder für den Wirkstofftransport^{39–41} für MOFs diskutiert. Dabei fußt die modulare Struktur dieser porösen Festkörper allgemein auf zwei verschiedenen Baueinheiten,^{3,42–44} den sogenannten Linkermolekülen und den anorganischen Baueinheiten (IBU; Inorganic Building Unit). Bei den Linkermolekülen handelt es sich meist um aromatische Moleküle, welche mehrere koordinierende Gruppen z.B. Carboxylate,⁴⁴ Phosphonate^{45,46} oder Sulfonate^{46,47} aufweisen. Die anorganische Baueinheit besteht dabei meist aus Metall-Sauerstoff-Clustern, -Ketten, -Schichten oder isolierten Metallionen. Die Einteilung der MOFs wird hierbei häufig nach der Dimensionalität der anorganischen Baueinheit durchgeführt. Es werden nulldimensionale- (Cluster oder isolierte Metallkationen), eindimensionale- (Ketten), zweidimensionale- (Schichten) und dreidimensionale anorganische Baueinheiten (Gerüste aus anorganischen Baueinheiten) unterschieden.²⁷

Neben den häufig für MOF-Synthesen verwendeten Übergangsmetallionen (z.B. Zr^{4+} ,^{48,49} Fe^{3+} ,^{50,51} Cr^{3+} ,^{52,53} oder Zn^{2+} ^{54,55}) konnten in der Vergangenheit auch eine Vielzahl von Verbindungen mit dreiwertigen Metallionen (z.B. Al^{3+} , Ga^{3+} oder In^{3+})^{56–58} aus der 13. Hauptgruppe des Periodensystems erhalten werden. Diese Arbeiten konnten verdeutlichen, dass die hergestellten Verbindungen eine hohe thermische und chemische Stabilität aufweisen.⁵⁸ Zu den prominentesten Strukturtypen dieser Subklasse

gehören vor allem der MIL-53- (Matériaux de L'Institut Lavoisier),⁵⁹⁻⁶² MIL-68-,^{63,64} CAU-10- (Christian-Albrechts-Universität)^{65,66} oder MIL-118-Strukturtyp.^{67,68} Anhand des MIL-53-Strukturtyps kann der modulare Aufbau von MOFs verdeutlicht werden. Dabei besteht der MIL-53-Strukturtyp aus anorganischen Baueinheiten in denen M^{3+} -Ionen oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben sind.⁵⁹ Diese MO_6 -Oktaeder liegen *trans*-eckenverknüpft vor und bilden daraus folgend Ketten. Jede dieser Ketten ist durch Linkermoleküle (Terephthalat-Ion) mit vier weiteren anorganischen Baueinheiten verknüpft, was zu der Zusammensetzung $[M(OH)(C_8O_4H_4)]$ führt.⁵⁹ Durch diese Verknüpfung ergibt sich eine weinregalartige poröse 3D-Struktur.⁵⁹ Durch die Wahl längerer oder kürzerer (z.B. Fumarat-Ion^{69,70}, 2,6-Naphthalendicarboxylat⁷¹ oder 4,4-Biphenyldicarboxylat⁷¹) oder chemisch modifizierter Linkermoleküle (z.B. Aminoterephthalat-Ion⁷²) kann somit auf die Porengröße, aber auch auf die physikalischen und chemischen Poreneigenschaften, Einfluss genommen werden.

Eine besondere Unterklasse der MOFs stellen die strukturell flexiblen oder atmenden Verbindungen dar, welche zum Teil den sogenannten „*Breathing*-Effekt“ aufweisen.^{73,74} Bei diesen Strukturen kann beobachtet werden, dass eine reversible Strukturänderung, in Abhängigkeit von einem externen Stimulus in Form einer Temperatur- oder Druckänderung oder der Anwesenheit von unterschiedlichen Gastmolekülen, eintreten kann.⁷³ Die Arbeitsgruppen um Susumu Kitagawa und Gérard Férey leisteten Pionierarbeit bei der Erforschung des Atmungsverhaltens von Koordinationspolymeren und Metallorganischen Gerüstverbindungen.^{73,75} Ein sehr prominentes Beispiel einer atmenden Verbindung stellt der MIL-53-Strukturtyp dar,⁵⁹ wobei die Einflüsse der externen Stimuli auf das Atmungsverhalten dieser Verbindungen schon ausführlich erforscht worden sind und mechanistisch auf den sogenannten *knee-cap*-Mechanismus zurückgeführt werden konnten.^{73,76,77} Ein Ansatz, um weitere strukturell flexible Strukturen zu erhalten, besteht darin, intrinsisch flexible Linkermoleküle für die Synthese solcher MOFs zu verwenden. Dabei bezieht sich die intrinsische Flexibilität auf die potentielle Änderung verschiedener Konformationen dieser Linkermoleküle in der Struktur solcher Verbindungen.^{78,79} Ein gutes Beispiel stellt hierfür das Linkermolekül 1,4-*trans*-Cyclohexandicarboxylat (CDC^{2-}) dar. Unter Verwendung dieses Linkers konnten verschiedene MOFs erhalten werden, welche solche Atmungseigenschaften aufweisen.^{80,81} Im Detail konnte z.B. bei der Verbindung CAU-13 (*Al*) nachgewiesen werden, dass in Abhängigkeit des Gastmoleküls eine Konformationsänderung der CDC^{2-} -Ionen (*a,a*- und *e,e*-Konformation)) stattfindet.^{80,81}

Neben den atmenden oder strukturell flexiblen MOFs stellen redox-aktive MOFs eine weitere besondere Unterklasse dar. Diese Verbindungsklasse der MOFs zeichnet sich dadurch aus, dass oxidierbare bzw. reduzierbare anorganische Baueinheiten, Linkermoleküle oder Gäste in den Strukturen enthalten sind.^{82,83} Die Synthese und Charakterisierung redox-aktiver MOFs erfreut sich in den letzten Jahren einem steigenden Interesse, da diese Verbindungen in potentiellen Anwendungen als Energiespeichermaterialien, für die Elektrokatalyse oder Sensorik diskutiert werden.^{82,83} Hierfür wurden vor allem neue redox-aktive Linkermoleküle synthetisiert und charakterisiert, die dann für die Synthese solcher MOFs eingesetzt wurden.⁸³ Ein Linkermolekül, welches die Eigenschaften der intrinsischen

Flexibilität und die der Redoxaktivität in Einem vereint, stellt der Linker 1,1'-Ferrocendicarboxylat (FcDC^{2-}) dar. Im Fokus dieser Arbeit stand somit die Synthese und Charakterisierung von MOFs unter Verwendung des intrinsisch flexiblen und redox-aktiven Linkers 1,1'-Ferrocendicarboxylat. Die intrinsische Flexibilität dieses Moleküls ist dabei dadurch gegeben, dass die Cyclopentadienylringe nahezu frei rotieren können und sich somit Konformere des 1,1'-Ferrocenderivates mit unterschiedlichen Torsionswinkeln ergeben.⁸⁴ Der Grund für die nahezu freie Rotation der Cyclopentadienylliganden stellt die sehr geringe Rotationsbarriere von ca. 4kJ/mol von Ferrocen dar.⁸⁵ In der Vergangenheit konnte mithilfe dieses Metallocen-basierten Linkers gezeigt werden, dass eine hohe strukturelle Variabilität durch die verschiedenen Rotationskonformere des Linkers gegeben ist.⁸⁴ Hinzu kommt, dass verschiedene Arbeiten zeigen konnten, dass Koordinationspolymere basierend auf diesem Linker, reversibel mithilfe von cyclovoltammetrischen Messungen unter Erhalt der Struktur oxidiert bzw. anschließend reduziert werden konnten.⁸⁶ Hierbei werden die Ferroceneinheiten der Koordinationspolymere reversibel zum Ferrocenium-Ion oxidiert.⁸⁶ Zu Beginn dieser Arbeit war keine permanent poröse Verbindung auf Basis dieses Linkers bekannt.

2 Präparative Methode

2.1 Solvothermalsynthese

MOFs lassen sich mithilfe von vielen verschiedenen Synthesestrategien herstellen. Dazu gehören mechanochemische, ultraschallbasierte oder elektrochemische Synthesemethoden, wobei aber die Solvothermalsynthese eine zentrale Rolle in der Herstellung von MOFs spielt.³ Solvothermalreaktionen sind in der Natur weit verbreitet und viele verschiedene Mineralien werden so gebildet. Zunächst wurden Solvothermalreaktionen im Labor eingesetzt, um Prozesse in der Natur nachzustellen. Mittlerweile wird diese Synthesemethode auch in industriellen Prozessen, z.B. der Züchtung von α -Quarz-Einkristallen, angewendet^{87,88} und viele verschiedene Verbindungsklassen und Materialien, z.B. Zeolithe, Katalysatoren oder Farbstoffe, in der anorganischen Chemie werden überwiegend durch Solvothermalreaktionen hergestellt.⁸⁸

Per Definition ist die Solvothermalsynthese eine lösungsmittelbasierte Methode, wobei die Synthese oberhalb des Siedepunkts des Lösungsmittels in abgeschlossenen Reaktionsgefäßen durchgeführt wird.^{3,87} Dementsprechend werden durchgeführte Reaktionen in Wasser oberhalb von 100°C bzw. 1bar als Hydrothermalsynthesen bezeichnet.^{3,87} Wasser stellt hierbei das am besten untersuchteste Reaktionsmedium dar, jedoch wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl von verschiedenen Lösungsmitteln z.B. DMF, Methanol oder Ethanol für die Solvothermalsynthese von MOFs verwendet.^{3,87} Mithilfe von solvothermalen Reaktionsbedingungen können anstelle von thermodynamisch stabilen Reaktionsprodukten, durch die im Vergleich relativ geringen Reaktionstemperaturen, metastabile Produkte erhalten werden.⁸⁸ Als Folge der Durchführung von Synthesen oberhalb des Siedepunktes in abgeschlossenen inerten Reaktoren stellt sich im Verlauf der Reaktion ein autogener Druck im Reaktor ein, der auf die Produktbildungen Einfluss haben kann.^{3,87,88} Die vorliegenden Reaktionsbedingungen beeinflussen vor allem die Eigenschaften des Lösungsmittels. Neben der erhöhten Eigendissoziation von Wasser als Lösungsmittel nimmt auch die Viskosität und die Dielektrizitätskonstante ab.^{87,88} Durch die Zugabe verschiedener Additive zum Reaktionsgemisch kann Einfluss auf die Löslichkeit der Edukte aber auch auf die Partikelgröße oder Kristallinität der Reaktionsprodukte genommen werden.³ Somit können Modulatoren (i.d.R. Liganden mit einer Koordinierenden Gruppe z.B. Acetat-Ionen⁸⁹, Benzoat-Ion⁹⁰ oder Formiat-Ion⁸⁹) eingesetzt werden, welche als kompetitive Liganden fungieren und somit im Koordinationsgleichgewicht des Reaktionsproduktes eingehen.³ In diesem Zusammenhang kann ein langsames Kristallwachstum und somit eine höhere Kristallinität des Produkts beobachtet werden. Mineralisatoren, z.B. Fluorid-Ionen, können der Synthese in Form der Salze hinzugegeben werden, damit die Löslichkeit der Edukte erhöht wird. Daraus folgend kann auch auf die Kristallinität der Produkte Einfluss genommen werden.³

Obwohl die Solvothermalsynthese eine weit verbreitete Synthesemethode darstellt, kann bis heute noch in den wenigsten Fällen eine Aussage über den Reaktionsmechanismus und somit eine Vorhersage der Produktbildung getroffen werden.⁸⁸ Durch die hohe Variabilität von Reaktionsparametern, z.B.

Reaktionstemperatur, -dauer und- druck oder Aufheiz- bzw. Abkühlraten, kann auf die Produktbildung Einfluss genommen werden.³ Des Weiteren spielt hierbei der pH-Wert, die molaren Verhältnisse der Reaktanden und das verwendete Lösungsmittel eine entscheidende Rolle.^{3,88} Um diese vielen verschiedenen Reaktionsparameter zu variieren und ihre Einflüsse systematisch in bestimmten chemischen Systemen zu untersuchen, haben sich in der Vergangenheit Hochdurchsatzmethoden als hilfreich erwiesen.^{88,91}

Solvothermalsynthesen werden in korrosionsbeständigen Reaktoren durchgeführt. Bei Temperaturen bis 200°C können Teflonreaktoren verwendet werden, welche in druckbeständigen Stahlautoklaven platziert werden. Bei Reaktionen, die diese Temperatur überschreiten, werden vorzugsweise Ampullen verwendet, welche z.B. aus Quarz, Tantal oder Gold bestehen.⁸⁸ In der vorliegenden Arbeit wurden hitzebeständige Duran®-Glasreaktoren verschiedener Größen verwendet (Abbildung 1). Bei der Verwendung dieser Reaktoren kann durch Rühren des Reaktionsgemisches eine bessere Durchmischung der Reaktanden erreicht werden. Hierfür werden die Reaktoren in einen Aluminiumblock gestellt und dieser wird auf eine Heiz- und Magnetrührplatte platziert.

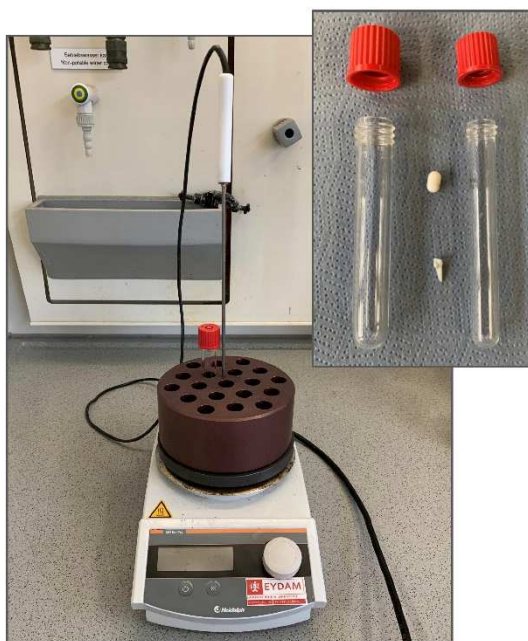


Abbildung 1: Fotografie der verwendeten Duran®-Glasreaktoren verschiedener Volumina (links: 8 mL, rechts 4 mL) mit zugehöriger Verschlusskappe bzw. verschiedenen Magnetrührstäben und des verwendeten Aluminiumblocks (inklusive Reaktor), platziert auf einer Heiz- und Magnetrührplatte.

3 Charakterisierungsmethoden

Für die Charakterisierung der in dieser Arbeit erhaltenen Verbindungen wurden diverse Charakterisierungsmethoden verwendet. Die verwendeten Geräte bzw. die Spezifikationen der Geräte für die entsprechenden Charakterisierungsmethoden sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die erhaltenen Verbindungen wurden im Detail insbesondere auf ihre Redoxeigenschaften untersucht. Aus diesem Grund sollen im Folgenden die Grundlagen der Cyclovoltammetrie vorgestellt werden.

Tabelle 1: Die in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden mit zugehörigem Gerätetyp und Anmerkungen zur Messmethode.

Charakterisierungsmethode	Gerät	Anmerkung
VT-PXRD	STOE Stadi-MP	Transmissionsgeometrie, Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) linearer MYTHEN Detektor ausgestattet mit einem Kapillarrofen
PXRD	STOE Stadi-P Kombi	Transmissionsgeometrie, Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) linearer MYTHEN Detektor
Einkristallstrukturanalyse	Stoe IPDS II, Bruker D8 Venture	Mo-K $_{\alpha 1}$ ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$)
RAMAN-Spektroskopie	Bruker RAM II FT-Raman Spektrometer	Ge-Detektor, 1064 nm Strahlung und 3 cm^{-1} Auflösung
IR-Spektroskopie	Bruker ALPHA-FT-IR A220/D-01	$4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ Diamant ATR Einheit
UV/VIS-Spektroskopie	Agilent UV/VIS-NIR- Spektrometer	250 bis 2000 nm
^1H NMR-Spektroskopie	Bruker DRX 500 Spektrometer	Spektroskopie in Lösung (^1H) $400 \text{ MHz @ } 300\text{K}$ in D_2O
ESR-Spektroskopie	Bruker EMXplus Spektrometer	PremiumX Mikrowellenbrücke Bruker HQ X-Band Cavity
Mössbauer-Spektroskopie	Mössbauer Drive System MR260A Mössbauer Velocity Transducer MVT-1000	^{57}Co -Quelle (25 mCi Anfangsaktivität) Verschiebungen auf α -Eisen bezogen

Elementaranalyse	HEKAtech Euro EA Elemental Analyser	Elemente: C,H,N
Thermogravimetrie	Netsch STA-409CD Analyser	Heizrate: 4K/min Luftstrom: 75mL/min
Rasterelektronmikroskop	Philips ESEM XL 30 Gemini Ultra55Plus	-
EDX-Analyse	Analyser	Oxford SD-Detektor
Transmissionelektronmikroskop	JEOL JEM-2100	Timepix Hybrid- Elektronendetektor
Optisches Mikroskop	Olympus BX50 Mikroskop	-
Gassorption	Belsorpmax von Bel Japan Inc.	Stickstoff (77 K), Wasserdampf, (298 K)
Cyclovoltammetrie	EG&G Princeton Applied Research/Model 273A	3-Elektrodenmethode

Um die aus den verschiedenen Charakterisierungsmethoden erhaltenen Daten verarbeiten, visualisieren und diskutieren zu können, wurde eine Reihe an verschiedenen Programmen in dieser Arbeit verwendet (Tabelle 2).

Tabelle 2: Die in dieser Arbeit verwendete Software.

Programm	Verwendung
Stoe WinXPOW ⁹²	Grafische Darstellung von XRD-Daten und Konvertierung in andere Datei-Formate
Topas Academics 4.2 ⁹³	Peak-Fitting, Indizierung, Verfeinerung von Zellparametern mit Pawley- und LeBail-Methoden, Strukturverfeinerung mittels Rietveld-Methoden
Materials Studio 5.0 ⁹⁴	Erstellung von Strukturmodellen und anschließender Geometrieoptimierung mithilfe Kraftfeldberechnungen
Diamonds 3.1 ⁹⁵	Visualisierung von Kristallstrukturen
Mercury ⁹⁶	Literaturrecherche für publizierte Kristallstrukturen
Origin ⁹⁷	Visualisierung von Messdaten
Platon ⁹⁸	Prüfung höherer Symmetrie von Kristallstrukturen, Porenvolumina
Olex ⁹⁹	Strukturlösung bzw. Strukturverfeinerung von Einkristalldaten
EXPO2009 ¹⁰⁰	Strukturlösung, direkte Methoden
XDS ¹⁰¹	Prozessierung von Elektronbeugungsbildern
SHELXT ¹⁰²	Strukturlösung

SHELXL¹⁰³

Kristallstrukturverfeinerung

REDp¹⁰⁴

Erstellung von reziproken Gitterprojektionen von Elektronbeugungsdaten

3.1 Cyclovoltammetrie

3.1.1 Einführung

Die Cyclovoltammetrie (CV) ist eine dynamische elektrochemische Methode zur Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens von Substanzen.¹⁰⁵ Die cyclovoltammetrische Messmethode wurde in den 1970ern von organischen Chemikern entwickelt bzw. verwendet, um biochemische Reaktionen zu untersuchen.¹⁰⁶ Anschließend verwendeten diese Methode auch immer mehr anorganische Chemiker, um z.B. die Einflüsse von Liganden auf das Redoxverhalten von Metallzentren zu erforschen.¹⁰⁶ Mittlerweile stellt die Cyclovoltammetrie oft die erste Methode dar, die zur elektrochemischen Charakterisierung verwendet wird.¹⁰⁷ Erst nach der Erkenntnis, dass Elektronentransferprozesse eine endliche Geschwindigkeit aufweisen und dadurch oftmals chemische Reaktionen vor- bzw. nachgelagert sind, entwickelte sich der Schwerpunkt der Elektrochemie langsam von der statischen zur dynamischen Strommessung.¹⁰⁸ Grundsätzlich wird bei dieser Methode die Stromstärke als Funktion der Spannung mit einer konstanten Vorschubspannung für einen gegebenen Potentialbereich einer elektrochemischen Zelle gemessen.^{107,108} Die CV wird oft verwendet, da die erhaltenen Cyclovoltammogramme verschiedene Informationen sowohl über thermodynamische Parameter, wie z.B. das Redoxpotential, aber auch über die Kinetik der Elektronenübergänge an Elektrodenreaktionen mit anschließenden chemischen Reaktionen liefert.^{108,109} Hieraus können die Reversibilität des Elektronentransfers auch bei wiederholtem Zyklisieren bestimmt werden.^{107,108} Durch die Weiterentwicklung der Methode ist es mittlerweile möglich, chemische Systeme, wie z.B. die Ablagerung von Filmen oder Partikeln auf Elektroden, quantitativ zu untersuchen.¹⁰⁹

Zunächst muss für das Verständnis der ablaufenden Redoxprozesse bei einer cyclovoltammetrischen Messung der Unterschied zwischen einer chemischen- und einer elektrochemischen Redoxreaktion verdeutlicht werden. Hierzu wird die Gegenüberstellung der chemischen Reduktion (mittels Cobaltocen) und der elektrochemischen Reduktion (mithilfe einer Elektrode) des Ferrocenium-Ions (Fc^+) angeführt.¹¹⁰ Aus der chemischen Sichtweise ist das Reduktionsmittel Cobaltocene (Cc) in der Lage das Ferrocenium-Ion zu reduzieren, da das LUMO von Fc^+ eine geringere Energie als das HOMO von Cc aufweist.¹¹⁰ Aus thermodynamischer Sicht ist diese Übertragung günstig und stellt somit die Triebkraft dieser Redoxreaktion dar. Im Vergleich hierzu stellt die Elektronenübertragungsreaktion von Fc^+ an eine Elektrode, die aus einem leitenden Material (z.B. Gold) besteht, einen anderen Prozess dar.¹¹⁰ Eine Spannungsquelle, z.B. ein Potentiostat, setzt die Elektrode unter Spannung und dadurch kann gezielt das beliebige Redoxpotential der Elektrode eingestellt werden.¹¹⁰ Wenn die Elektronen eine höhere Energie besitzen als das LUMO von Fc^+ , kommt es zu einem heterogenen Elektronentransfer von der Elektrode zu Fc^+ und somit zu einer Reduktion des Moleküls.¹¹⁰

3.1.2 Theoretische Grundlagen der Cyclovoltammetrie

Bei einem cyclovoltammetrischen Experiment wird in der Regel eine Arbeitselektrode in einen Elektrolyten getaucht und anschließend wird das Potential an der Arbeitselektrode zeitlich linear verändert (ausgehend von einem Anfangspotential E_i), wobei das Anregungspotential in diesem Fall eine dreieckige Wellenform darstellt (Abbildung 2 links).^{105,106,108} Dieses Anregungspotential wird während der Messung zwischen zwei Werten variiert und kehrt nach Erreichen des Umkehrpotentials ($E_{\lambda 1}$) bei fortschreitender Zeit zu dem Anfangspotential ($E_{\lambda 2}$) zurück. Diese Zyklen können beliebig häufig mit verschiedenen Potentialgrenzen während einer Messung durchgeführt werden.^{105,106,108} Das angelegte Potential der Arbeitselektrode ist hierbei in den meisten Fällen auf eine sogenannte Referenzelektrode (z.B. Kalomel-Elektrode oder Silber/Silberchlorid-Elektrode) bezogen.^{108,110} Hierbei wird die Referenzelektrode verwendet, um das angewandte Potential relativ zu einer stabilen Referenzreaktion zu messen.¹¹⁰ Wenn das Standardpotential E^0 des untersuchten Redoxpaares im gemessenen Potentialbereich der Redoxreaktion liegt, kann ein sprunghafter Anstieg des Stromflusses gemessen werden. Die resultierende Strom-Spannungskurve dieses Experimentes ist ein sogenanntes Cyclovoltammogramm (Abbildung 2, rechts), wobei das Potential auf der Abszisse und die Stromstärke auf der Ordinate aufgetragen ist.^{108–110}

Die Form eines Cyclovoltammogramms (in Abbildung 2: reversibel und einfacher Elektronentransfer) kann mithilfe der Nernst-Gleichung beschrieben werden. Die Nernst-Gleichung definiert, dass das elektrochemische Potential (E) einer redox-aktiven Spezies mit dem Standardpotential (E^0) abhängig von den Konzentrationen des Redoxpaares ($[Red]$) und ($[Ox]$) ist.^{108–110}

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (1)$$

Hierbei stellt F die Faraday-Konstante, R die universelle Gaskonstante, n die Anzahl der übertragenen Elektronen und T die Temperatur dar. Das Konzentrationsverhältnis des Redoxpaares verändert sich unter der zyklischen Veränderung des Potentials nach der Nernst-Gleichung. Die Form der Cyclovoltammogramme lässt sich somit mithilfe der potentialabhängigen Veränderungen der Oberflächenkonzentrationen an der Elektrode und den auftretenden Diffusionsprozessen beschreiben.^{108,110} Im kathodischen Bereich einer CV, also dem Reduktionsprozess (von Punkt 1 nach 4), nimmt die Konzentration der Ausgangsverbindung (Substanz A^+) auf der Elektrodenoberfläche ab und die Konzentration der reduzierten Spezies (Substanz A) zu. Als Folge der Elektronenübertragung steigt der Stromfluss.^{108,110} Nach Erreichen eines gewissen Potentials ist das Maximum des Stromflusses am Punkt 3 ($I_{p,c}$) erreicht und der Stromfluss ist einzig durch den Transport von Substanz A^+ durch Diffusion durch die Lösung und die elektrochemische Doppelschicht diktiert. Nach Überschreiten des Punktes 3 ist die Konzentration der Substanz A^+ verschwindend klein und die Dicke der sogenannte Diffusionsschicht um die Elektrode, überwiegend bestehend aus der Substanz A , nimmt weiter zu. Als Folge wird der Transport von A^+ aus der Lösung zur Elektrode erschwert und somit verlangsamt, was

die Abnahme des Stroms als direkte Folge im weiteren Verlauf hat.^{108,110} Am Punkt 4 wird das Scannen des Potentials in steigender Richtung, also im anodischen Bereich des Cyclovoltammogramms, fortgeführt. Die nun ausschließlich auf der Oberfläche der Elektrode vorhandene Substanz A wird nun zurück zur Substanz A⁺ oxidiert. Die beiden Punkte 2 und 5 stellen dabei die Halbstufenpotentiale dar, an denen die Konzentration der beiden Substanzen nach der Nernst-Gleichung auf der Elektrodenoberfläche gleich ist.^{108,110}

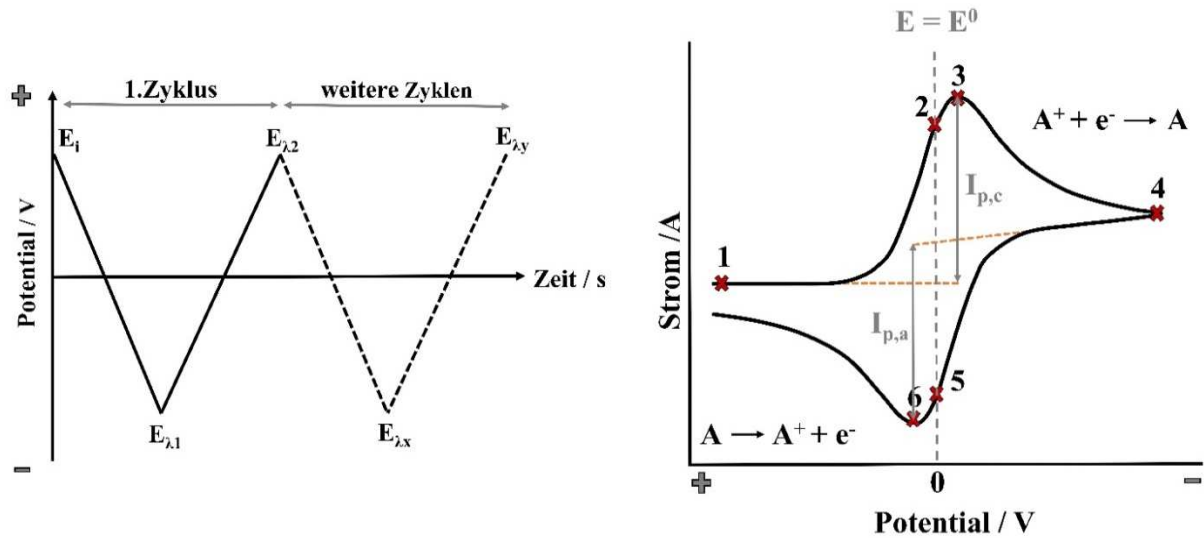


Abbildung 2: Links: Schematische Veranschaulichung des zyklischen Potentialverlaufes eines cyclovoltametrischen Experiments (mit Änderungen übernommen),^{107,111} Rechts: Darstellung eines typischen Cyclovoltammogramms (reversibler Redoxprozess, mit Änderungen übernommen).¹¹⁰

Somit wird die Form der Cyclovoltammogramme von den Prozessen des heterogenen Ladungstransfers an der Grenzfläche zwischen Elektroden und Elektrolyten bzw. dem diffusionsbedingten Massentransport bestimmt. Um eine Aussage über die Reversibilität des Redoxprozesses treffen zu können, muss die Kinetik der einzelnen Prozesse getrennt voneinander untersucht werden. Dabei wird in diesem Fall ausschließlich ein einfacher Elektronentransfer betrachtet. Die Kinetik solcher elektrochemischen Prozesse kann mithilfe der Butler-Volmer-Gleichung beschrieben werden:¹⁰⁸

$$j_{(0,t)} = C_A(0,t) \cdot k^0 \cdot \exp \left[-\alpha \frac{nF}{RT} (E - E^0) \right] - C_B(0,t) \cdot k^0 \cdot \exp \left[(1 - \alpha) \frac{nF}{RT} (E - E^0) \right] \quad (2)$$

Dabei stellt α den Durchtrittsfaktor, E^0 das Standardpotential, F die Faraday-Konstante, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur und n die Ladungszahl dar. In diesem Zusammenhang ist somit der heterogene Ladungsfluss (j) von der Oberflächenkonzentration der Redoxpartner ($C_A(0,t)$ und $C_B(0,t)$), der Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Durchtritts (k^0) und des aktuellen Elektrodenpotentials (E) abhängig.¹⁰⁸ Die Standardgeschwindigkeit des heterogenen Durchtritts stellt hierbei einen wichtigen Parameter dar, durch den die Redoxprozesse während einer CV-Messung in drei verschiedene Fälle (reversibel, quasi-reversibel und irreversibel) eingeteilt werden.¹⁰⁸

Die Butler-Volmer-Gleichung vereinfacht sich im Falle des reversiblen einfachen Elektronentransfer zur Nernst-Gleichung und die Oberflächenkonzentrationen des Redoxpaares ist hierbei nur noch von dem Elektrodenpotential abhängig.¹⁰⁸ Da im reversiblen Fall ($k^0 > 10^{-1}$ cm/s) der heterogene Ladungstransport groß ist, hängt der resultierende Stromfluss ausschließlich von dem langsamen Schritt des Massentransportes zur Elektrode ab.¹⁰⁸ Im Gegensatz hierzu ist der heterogene Ladungstransfer im irreversiblen Redoxprozess ($k^0 < 10^{-1}$ cm/s) sehr langsam und der Stromfluss wird somit von diesem Prozess bestimmt. Hierbei kann lediglich nur die anodische oder die kathodische Durchtrittsreaktion eine ausreichend große Geschwindigkeit besitzen.¹⁰⁸ Die Nernst-Gleichung kann in diesem Zusammenhang nicht mehr verwendet werden, da die Oberflächenkonzentrationen von dem Ladungstransfer abhängig sind und dementsprechend kein thermodynamisches Gleichgewicht mehr vorliegt.¹⁰⁸ Im Falle des quasi-reversiblen Redoxprozesses bestimmen beide Prozesse den Stromfluss und die Nernst-Gleichung ist nur noch näherungsweise erfüllt.¹⁰⁸

Im Falle einfacher Elektronenübertragungsreaktionen können die erhaltenen Cyclovoltammogramme mithilfe der Spitzenpotentiale $E_{p,c}$ (Punkt 3) und $E_{p,a}$ (Punkt 5) und den dazugehörigen Spitzenströmen $I_{p,c}$ und $I_{p,a}$ qualitativ auf die Reversibilität untersucht werden, denn es gilt für den reversiblen und quasi-reversiblen Fall ($\alpha = 0.5$):^{108,109}

$$\left| \frac{I_{p,a}}{I_{p,c}} \right| = 1 \quad (3)$$

Im irreversiblen Fall ergibt sich hierbei für die Oxidation bzw. Reduktion folgender Zusammenhang:¹⁰⁹

$$\left| \frac{I_{p,a}}{I_{p,c}} \right| > 1 \text{ bzw. } \left| \frac{I_{p,a}}{I_{p,c}} \right| < 1 \quad (4)$$

Zudem können die Abstände der Spitzenpotenziale (ΔE_p) ermittelt werden, die in diesem Zusammenhang ein Maß für die Reversibilität der Reaktionen darstellen:

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} \quad (5)$$

Im Falle eines sehr schnellen reversiblen Ladungstransfers ergibt sich mithilfe der Nernst-Gleichung folgender Zusammenhang:^{108,109,112}

$$\Delta E_p = \frac{2.3RT}{nF} = \frac{56.5}{n} \text{ mV} \quad (6)$$

Es muss hierbei beachtet werden, dass im quasi-reversiblen und irreversiblen Redoxprozess die Abstände der Spitzenpotentiale ΔE_p in Abhängigkeit verschiedener Vorschubspannungen variieren und nicht wie im Falle vom reversiblen Fall eine Unabhängigkeit vorliegt.^{109,112}

Mithilfe der Cyclovoltammetrie können nicht nur Einelektron- sondern auch Mehrelektronenübertragungsreaktionen verfolgt werden. Es können zudem auch Elektronenübertragungsreaktionen mit gekoppelten chemischen Reaktionen untersucht werden, welche für die Auswertung beliebig schwer ausfallen können. In diesen Fällen kann die CV Informationen über die Kinetik bzw. den Mechanismus der folgenden chemischen Reaktion liefern.^{106,109,112}

3.1.3 Experimentelle Grundlagen der Methode

Da die Methode der Cyclovoltammetrie schon lange in der elektrochemischen Forschung in verschiedenen Bereichen der Chemie verwendet wird, stellt diese Methode mittlerweile eine gut verstandene Charakterisierungsmethode dar. Zudem konnten in der Vergangenheit die Einflussfaktoren der verschiedenen Komponenten der CV untersucht werden und auf spezielle Anwendungsbereiche weiterentwickelt werden.^{108–110} Die am meisten verwendete Konfiguration eines cyclovoltammetrischen Experiments stellt eine Dreielektrodenanordnung (Gegenelektrode (GE), Referenzelektrode (RE) und der Arbeitselektrode (AE)) einer elektrochemischen Zelle dar (Abbildung 3, links), bei der die Elektroden in einen Elektrolyten eingetaucht vorliegen und mit einem Potentiostaten verbunden sind (Abbildung 3, rechts).^{108–110} Das Potential der Arbeitselektrode ist dabei auf eine nicht polarisierte Referenzelektrode bezogen. Neben den Potentiostaten wird ein Computer zum Aufzeichnen der entstehenden Strom-Spannung-Kurven verwendet.^{105,108–110}

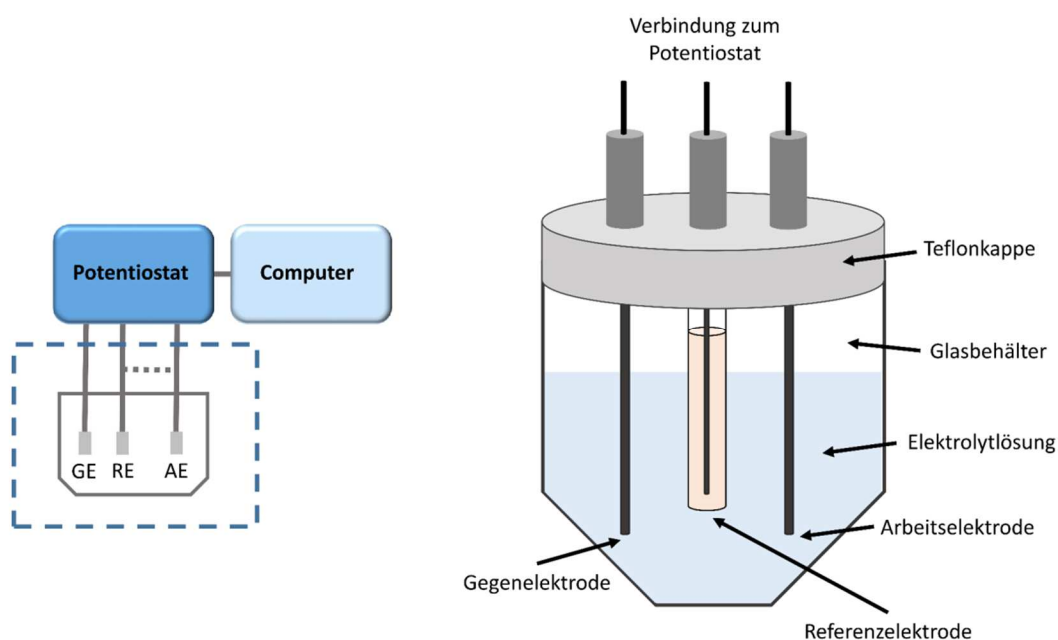


Abbildung 3: Schematische Veranschaulichung des experimentellen Aufbaus eines cyclovoltammetrischen Experiments unter Verwendung einer Dreielektrodenkonfiguration (mit Änderungen übernommen).^{105,108–110}

Die verschiedenen verwendeten Komponenten eines CV-Experiments weisen in der Regel folgende Eigenschaften auf:

- Referenzelektrode: In der Regel werden wässrige Ag/AgCl oder Kalomelelektroden verwendet, welche ein definiertes und stabiles Gleichgewichtspotential aufweisen. Die Referenzelektroden sind dabei normalerweise von der Lösung in der elektrochemischen Zelle durch eine Fritte separiert. In besonderen Fällen können auch sogenannte Pseudo-Referenz-Elektroden verwendet werden, welche einfache Metallstäbe (z.B. Ag oder Pt) darstellen. Pseudo-Referenz-Elektroden besitzen selber kein wohl definiertes Potential. Aus diesem Grund muss in diesem Fall eine interne Potentialreferenz (eine Verbindung mit bekanntem Redoxpotential z.B. Ferrocen) während der Messung hinzugegeben werden. Somit ist es möglich die gemessenen Werte auf dieses Potential zurück zu rechnen.^{109,110}
- Arbeitselektrode: Am häufigsten werden scheibenartige Elektroden mit einer definierten Fläche verwendet, welche aus einem Material bestehen, das im untersuchten Potentialfenster stabil vorliegt (meist: Au, Pt, Graphit oder Glaskohlenstoff). Die Arbeitselektrode kann somit in Abhängigkeit des gewünschten Experiments variieren. Der Potentiostat legt eine Spannung an der Arbeitselektrode als Funktion der Referenzelektrode an.^{109,110}
- Gegenelektrode: Die Funktion der Gegenelektrode stellt die Vervollständigung des elektrischen Stromkreises dar. Hierzu werden Elektroden verwendet, welche eine hohe Oberfläche besitzen und aus einem chemisch inerten Element (z.B. Pt) bestehen.^{109,110}
- Elektrolyt: Ein Elektrolytsalz sollte im durchgeführten CV-Experiment eine hohe Löslichkeit im verwendeten Lösungsmittel und redox-stabil im Potentialfenster des Experiments sein. Dabei werden relativ hohe Konzentrationen (z.B. 0.1 mol/l) empfohlen, um eine ausreichende ionische Leitfähigkeit der Lösung zu erreichen. Dabei sollte die Elektrolytlösung sehr rein sein, da kleinste Spuren an Verunreinigungen bei dieser sensitiven Methode bereits die Qualität der Cyclovoltammogramme beeinflussen kann.¹¹⁰
- Lösungsmittel: Das für das CV-Experiment ausgewählte Lösungsmittel sollte eine hohe Löslichkeit des Elektrolytsalzes gewährleisten, eine Redoxstabilität im Potentialfenster aufweisen und keine chemischen Reaktionen mit dem Elektrolyten und der zu untersuchenden Substanz eingehen.¹¹⁰

II Kumulativer Hauptteil

4 Redox-aktive MOFs

4.1 Redox-aktive Bestandteile von MOFs: IBUs, Linker und Gäste

Das wissenschaftliche Interesse an der Herstellung redox-aktiver MOFs hat in den letzten Jahren immens zugenommen.^{82,83,113–117} Dieser Trend ist dadurch begründet, dass die Redoxaktivität dieser Verbindungen ausgenutzt werden kann, um diese in Bereichen wie der Elektrokatalyse,⁸² Energiespeicherung,^{116,117} Gasspeicherung oder -trennung⁸² sowie der Sensorik¹¹³ einzusetzen. Durch die Kontrolle und die Beeinflussung der verschiedenen Redoxzustände kann somit durch einen externen Stimulus, wie z.B. das elektrische Potential, Licht oder der chemischen Oxidation sowie Reduktion auf die Eigenschaften dieser MOFs Einfluss genommen werden.⁸² In der Vergangenheit wurden überwiegend MOFs mit redox-inaktiven Metallzentren und organischen Linkermolekülen hergestellt. In diesem Zusammenhang wiesen die Zentralionen der anorganischen Baueinheiten der Verbindungen z.B. leere oder voll besetzte d-Orbitale (Zn(II) (d^{10}),¹¹⁸ Sc(III) (d^0),¹¹⁹ Zr(IV) (d^{10})¹²⁰ bzw. leere p-Orbitale (Al(III)⁶⁵ und Bi(III)¹²¹) auf und die verwendeten Linkermoleküle verhinderten den Elektronentransport zwischen den IBUs.^{82,83} In der aktuelleren Forschung werden verschiedene synthetische Ansätze verfolgt, um redox-aktive MOFs herzustellen. Dabei können diese in zwei verschiedene Substanzklassen unterteilt werden, wobei die redox-aktive Spezies bereits in der IBU oder in dem verwendeten Linkermolekül vorhanden ist oder ein redox-inaktives Gerüst postsynthetisch modifiziert wird (Abbildung 4).^{82,83} Innerhalb der Strategie der postsynthetischen Modifizierung wird zusätzlich unterschieden, ob der redox-aktive Gast kovalent oder nicht kovalent in das Gerüst nachträglich eingebracht wird. Auf diese drei Ansätze soll im Folgenden eingegangen werden.^{82,83}

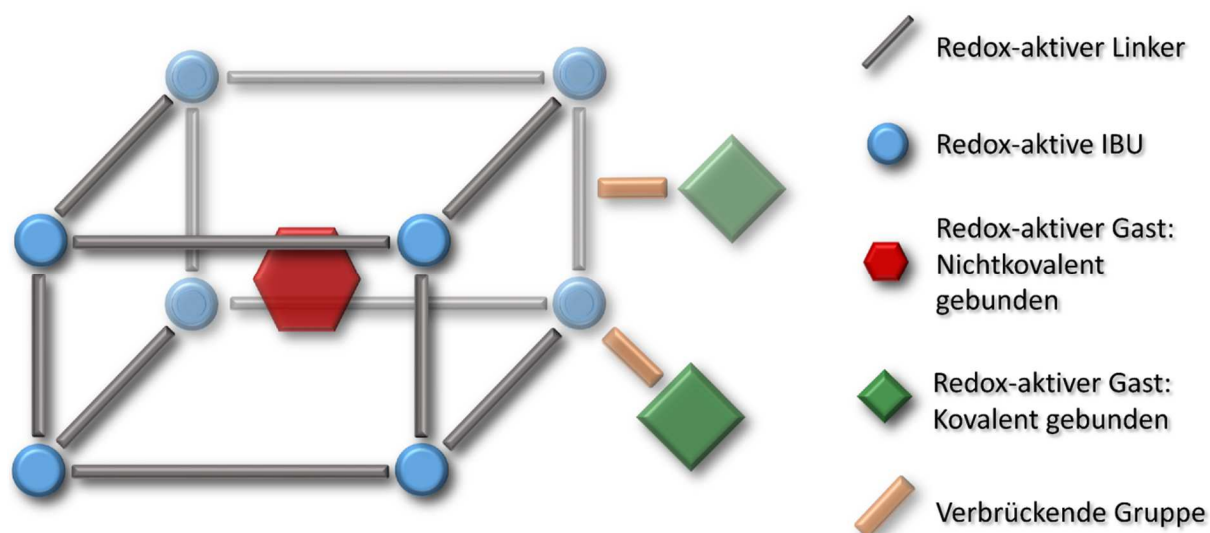


Abbildung 4: Schematische Veranschaulichung der möglichen redox-aktiven Baueinheiten in einer Metall-organischen Gerüstverbindung (mit Änderungen übernommen).⁸³

Durch die große Variabilität an möglichen stabilen Oxidationsstufen der Übergangselemente ist eine Fülle an Variationen bei der Wahl von möglichen redox-aktiven Metallzentren gegeben, die als Metallionen zur Synthese von MOFs in Frage kommen.^{82,83} Dabei muss das verwendete Metallzentrum

einen Zugang zu zwei stabilen Oxidationsstufen aufweisen. Hierbei kann ein Nachteil dieses Ansatzes sein, dass die Änderung des Oxidationszustandes mit einer Änderung auf die lokale Umgebung des Metallzentrums einhergeht und somit durch die Veränderung der Koordinationsgeometrie und Bindungslängen die Stabilität des Gerüsts eingeschränkt sein kann.¹¹⁶ Viele redox-aktive MOFs enthalten hierbei die Elemente Eisen (Fe(II/III))^{122,123}, Chrom (Cr(II/III))^{124,125}, Titan (Ti(III/IV))^{126,127}, Cer(III/IV)^{128,129} oder Cobalt (Co(II/III))^{130,131} in den jeweiligen Oxidationsstufen. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass Eisen das meist verwendete Element in Bezug auf Redoxaktivität in MOFs ist.⁸³ Ein gutes Beispiel hierfür präsentierte die Arbeitsgruppe um G. Férey im Jahr 2007 mit der Synthese des MOFs MIL-100 (Fe), wobei die Aktivität der Verbindung als Redoxkatalysator unter Nutzung von Fe(III)-Ionen in der IBU untersucht wurde.¹²³ Zwei Jahre später konnte von der gleichen Arbeitsgruppe der erste Ti(IV) basierte MOF, mit der Bezeichnung MIL-125, hergestellt und charakterisiert werden.¹²⁶ Anhand dieser Verbindung konnte eindrucksvoll gezeigt werden, dass die Reduktion von Ti(IV) zu Ti(III) durch UV-Licht induziert werden kann. Durch dieses Beispiel wurde klar, dass Titan (IV) basierte MOFs ein hohes Potential in licht-gesteuerten katalytischen Redoxreaktionen haben.¹²⁶ Noch eine relativ wenig erforschte Substanzklasse stellen die Cer(IV)-basierten MOFs dar, welche zum ersten Mal 2015 beschrieben worden sind und strukturell meist den Zr(IV)-basierten MOFs ähneln.¹²⁹ In der Vergangenheit waren vorwiegend Ce(III)-basierte MOFs bekannt, die sich strukturell deutlich von den Ce(IV)-basierten MOFs unterscheiden.^{83,129} Durch das hohe Oxidationsvermögen von Ce(IV) (1.61 V vs. Wasserstoffelektrode) konnte z.B. die aerobe Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd unter Einsatz des Co-Katalysators UiO-66 (Ce) durchgeführt werden (Abbildung 5).¹³²

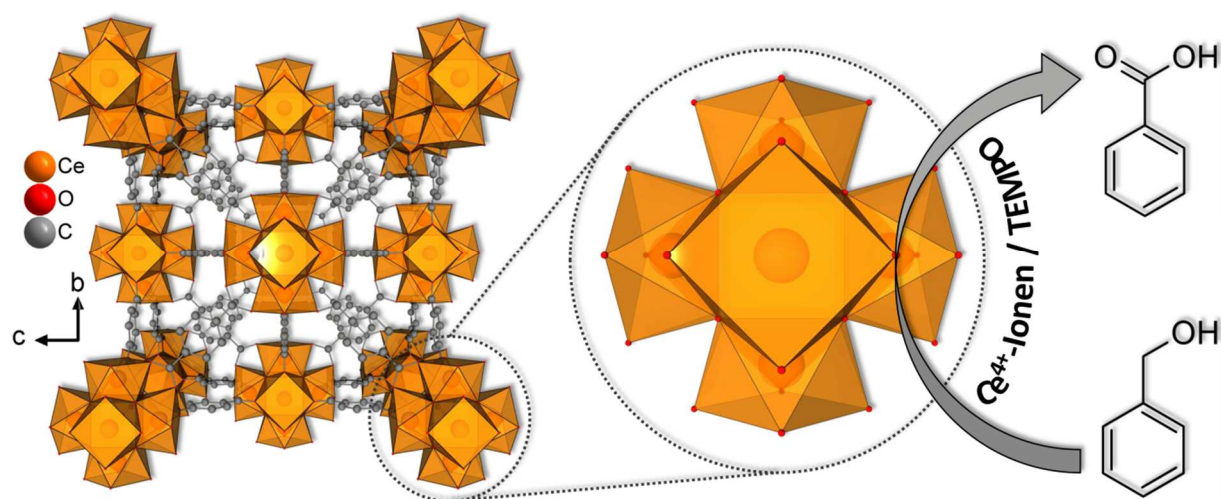


Abbildung 5: Schematische Darstellung der aeroben Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd mithilfe des Co-Katalysators UiO-66 (Ce). Dabei sind die Ce⁴⁺-Ionen als orange Kugeln, die Sauerstoffatome als rote Kugeln und die Kohlenstoffatome als graue Kugeln dargestellt (mit Änderungen übernommen).¹³²

Ein weiterer synthetischer Ansatz in der Herstellung von MOFs mit redox-aktiven Metallionen besteht darin Mischmetall-haltige MOFs herzustellen. Bereits bekannte MOFs mit redox-inaktiven Metallionen

können durch Dotierung mit redox-aktiven Metallionen mit ähnlichem Ionenradius und gleicher Oxidationsstufe modifiziert werden. Hierdurch wird erreicht, dass ein Gerüst mit partiell redox-aktiven Zentren hergestellt wird.¹³³ Ein gutes Beispiel stellen hier die gemischtmetallischen MOFs UiO-66 und MOF-808 dar, wobei gezielt redox-inaktive Zr^{4+} -Ionen durch redox-aktive Ce^{4+} -Ionen in verschiedenen Verhältnissen substituiert wurden.¹³⁴

Im Hinblick darauf, dass sich der Oxidations- bzw. Reduktionsprozess der Metallzentren der IBUs auf die Stabilität der Gerüste auswirken kann, besteht ein weiterer Ansatz darin, in der Synthese redox-aktive Linkermoleküle für MOFs zu verwenden. Die grundlegende Idee besteht darin für die Synthese elektronenreiche oder elektronenarme Linker im Gegensatz zu konventionellen redox-inaktiven Linkern zu verwenden.⁸³ Bei der Oxidation bzw. Reduktion werden oftmals stabile radikalische Zustände der Linker erreicht und somit die koordinative Metall-Linker-Bindung nicht direkt beeinflusst. Zunächst muss bei der Einteilung von redox-aktiven Linkermolekülen unterschieden werden, ob es sich dabei um metallionen-haltige oder rein organische Linkermoleküle handelt (Abbildung 6).⁸³

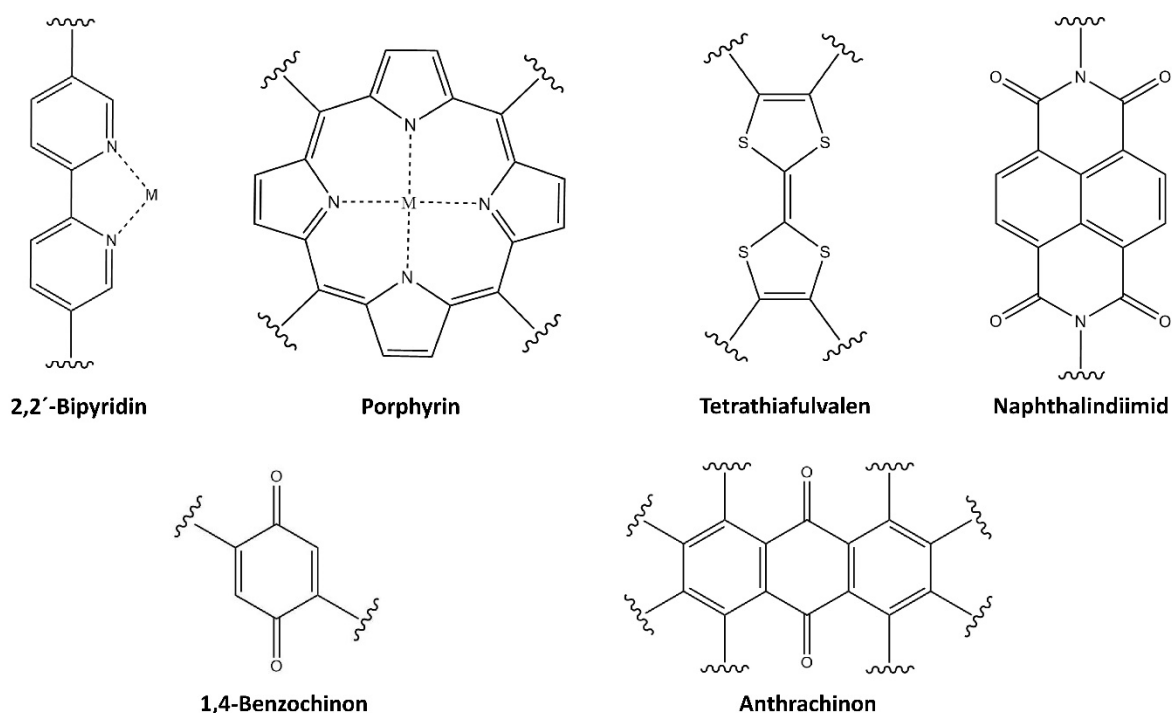


Abbildung 6: Strukturformeln der redox-aktiven Bausteine, die zur Synthese von redox-aktiven MOFs als Linkermoleküle eingesetzt werden.

Im Folgenden sollen nur die häufig verwendeten redox-aktiven Grundbausteine der Linkermoleküle aufgeführt werden, da eine hohe Variabilität darin vorliegt, welche und auch wie viele koordinierende funktionelle Gruppen (z.B. Carboxylate, Phosphonate, Amine usw.) am finalen Linker vorliegen. Einer der am häufigsten verwendeten Grundbausteine für redox-aktive Linkermoleküle zur Synthese funktioneller MOFs stellt Tetrathiafulvalene (TTF) dar.^{83,135,136} Hierbei handelt es sich um einen elektronreichen Baustein, welcher in zwei Stufen über ein Radikalkation zum Dikation oxidiert werden

kann (Abbildung 6). Im Jahr 2012 konnte der erste MOF mithilfe eines TTF-basierten Linkers (Tetrathiafulvalenetetrabenzoat (TTFTB⁴⁻)) hergestellt werden. Außerdem wurde nachgewiesen, dass ein teilweise oxidiertes Linker während der Synthese für eine hohe Ladungsmobilität innerhalb des Gerüsts sorgen kann.¹³⁷ Ein weiterer häufig verwendeter redox-aktiver Baustein für Linker stellt Naphthalendiimid (NDI) dar. Das Interesse hinsichtlich NDI-basierter Linker ist daran begründet, dass dieser elektronarme und aromatische Grundbaustein eine einfache synthetische Modifizierung ermöglicht.^{83,138} Durch diese Eigenschaften lässt sich dieser leicht reduzieren und über einen großen Bereich des sichtbaren Spektrums Licht absorbieren.⁸² Verschiedene Arbeiten hierzu zeigten das hohe Potential NDI-basierter Linker, um z.B. Farbänderung durch Reduktion bzw. Oxidation der Linkermoleküle für photochrome MOFs zugänglich zu machen.^{139–142} Das letzte Beispiel für nicht metallische elektrochemisch aktive Linkermoleküle stellt hier die Gruppe der Chinone dar. Chinone sind Oxidationsprodukte von aromatischen Verbindungen bei denen eine cyclische konjugierte Diketon-Struktur entsteht.⁸³ Besonders soll hier 1,4-Benzochinon hervorgehoben werden. Dieser Grundbaustein stellt eine elektronarme Verbindung dar, wobei dieser Grundbaustein reduziert werden kann und das aromatische Grundgerüst (Hydrochinon) erhalten werden kann. 1,4-Benzochinon als redox-aktive Einheit findet jüngst wachsendes Interesse als elektrochemisch aktiver Bestandteil in Linkermolekülen.^{143,144} Im Jahr 2015 konnte der reversible Redoxprozess eines 1,4-Benzochinon-basierten Linkers (2',5'-Dihydroxyterphenyl-4,4'-dicarboxylat) in einem MOF (UiO-68-C=O bzw. UiO-68-OH) nachgewiesen werden (Abbildung 7). Der als Einkristall erhaltene MOF weist eine Einkristall-Einkristall-Transformation auf, die durch den Redoxprozess des Linkers hervorgerufen wird. Des Weiteren konnten die Autoren zeigen, dass in Abhängigkeit vom Oxidationszustand des Linkers (1,4-Benzochinon oder 1,4-Hydrochinon), der MOF lumineszierende Eigenschaften aufweist. Dies eröffnet für diese Verbindungen potentielle Anwendungen im Bereich der Festkörperbeleuchtungsmaterialien (SSL) oder der Sensorik.¹⁴⁵

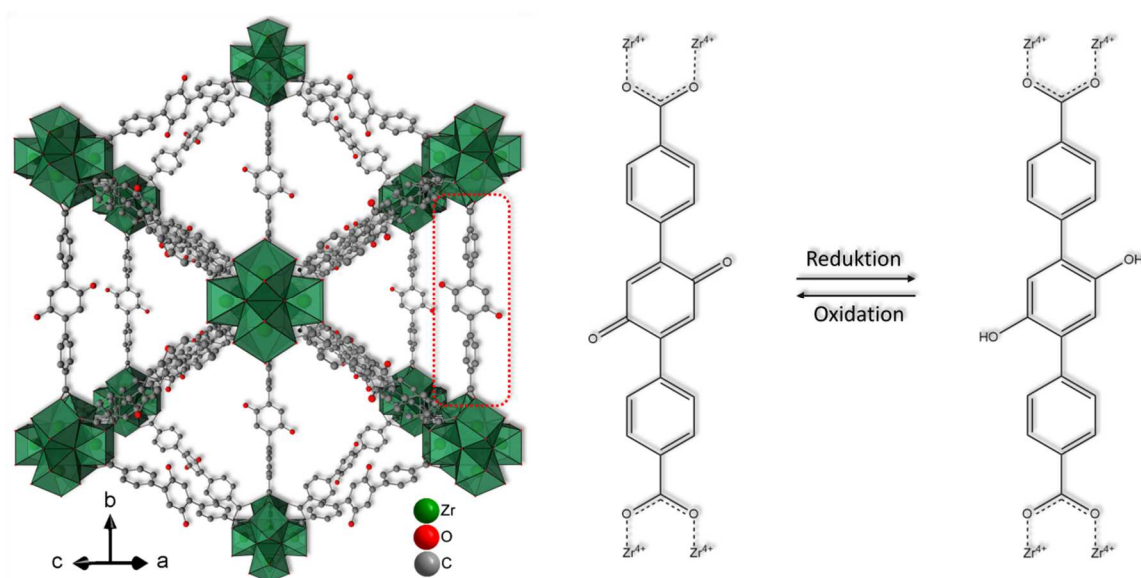


Abbildung 7: Die Struktur von UiO-68-C=O (links) und der Redoxprozess des Linkers (2',5'-Dihydroxyterphenyl-4,4'-Dicarboxylat).¹⁴⁵

Innerhalb der Metallionen-haltigen Linker stellt der Porphyrin-Baustein eine weitverbreitete Möglichkeit dar über verschiedene Linkermoleküle redox-aktive Metallionen, z.B. Co^{2+} ,¹⁴⁶ Ni^{2+} ,^{146,147} $\text{Fe}^{2+/3+}$,^{146,148,149}, in das Gerüst einzubauen.^{83,150} Hierbei liegen die Metallionen koordiniert im Zentrum der vier Pyrrol-Ringe des Porphyrinbausteins vor.¹⁵¹ Man erhofft sich durch die Synthese von Porphyrin-basierten MOFs Anwendungen z.B. in der Katalyse^{152,153} oder Sensorik.^{154,155} Eindrucksvoll konnte die katalytische Reduktion von CO_2 zu CO durch den Einsatz des Porphyrin-haltigen MOFs Fe-MOF-525 gezeigt werden.¹⁴⁹ Ein weiterer Ansatz in der Verwendung von Metallionen-haltigen Linkern besteht darin 2,2'-Bipyridin-basierte Linker zu nutzen, um katalytisch aktive Metallionen, z.B. $\text{Pd}^{\text{II/IV}}$, in das MOF-Gerüst zu integrieren.^{83,156–158} Der Grundgedanke der isoretikulären Chemie spielt dabei eine wichtige Rolle, da bereits verwendete Synthesemethoden von bekannten MOFs genutzt werden können, um die metallionen-haltigen Linker in die Struktur einzubringen. Diese Methodik konnte bei dem MOF UiO-67 genutzt werden, um teilweise den Linker 2,2'-Bipyridin-5,5'-Dicarboxylat (bpydc^{2-}) durch die metallierte Form (bpydcPtCl_x) ($x = 2$ oder 4) zu substituieren und somit ein katalytisches aktives Metallion in das Gerüst präsynthetisch einzubringen.¹⁵⁸

Der letzte Ansatz, um elektrochemisch aktive MOFs herzustellen, besteht darin redox-aktive Gastmoleküle in ein redox-inaktives MOF-Gerüst zu infiltrieren.^{82,83} Die Methodik der Einführung von redox-aktiven Gastmolekülen stellt die mit am meisten genutzte Variante dar.⁸³ Dies kann auf zwei verschiedenen Wegen geschehen: zum einen wechselwirkt der Gast über nicht kovalente Wechselwirkungen mit dem Gerüst und wird so innerhalb der Struktur stabilisiert, oder es wird eine kovalente Bindung zwischen dem Gast und dem Gerüst ausgebildet.^{82,83} Im Bereich der nicht kovalenten Infiltration von redox-aktiven Gästen wurden in der Vergangenheit überwiegend Farbstoffe (wie z.B. Methylenblau oder Alizarinrot S), Metallnanocluster (Pt oder PdAg) oder Metallocene (Ferrocene,

Cobaltocene) in die Gerüste eingebracht. In manchen Fällen kommt es bei der Adsorption eines elektrochemisch aktiven Gasts dazu, dass die elektronischen Eigenschaften des Gerüsts durch die Infiltration beeinflusst werden.^{82,83} Die Arbeitsgruppe um R. A. Fischer untersuchte beispielsweise die systematische Einlagerung von Ferrocen und Cobaltocen in die Kanäle der Verbindungen MIL-53(Al) und MIL-47(V) (Abbildung 8).¹⁵⁹

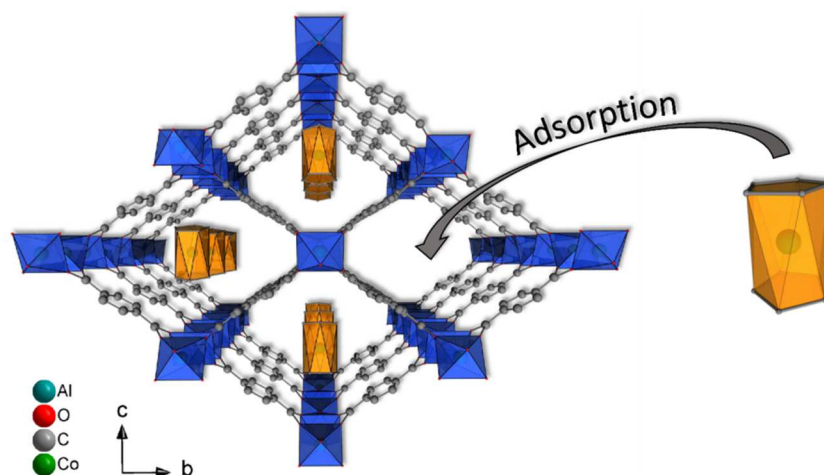


Abbildung 8: Schematische Darstellung des postsynthetischen Adsorptionsprozesses von Cobaltocen in MIL-53 (Al). Hierbei sind die Aluminiumsauerstoffoktaeder und die Cobaltoceneinheiten als blaue bzw. gelbe Polyeder dargestellt.¹⁵⁹

Hierbei konnte festgestellt werden, dass es im Falle von MIL-47(V) zu einer Reduktion des MOF-Gerüsts und zu einer Bildung einer Charge Transfer Verbindung mit einem partiell negativ geladenen Gerüst kommt.¹⁵⁹ Die zweite Möglichkeit der Modifizierung eines redox-inaktiven Gerüsts besteht in der Einbringung von redox-aktiven Gästen durch das kovalente Binden an das Gerüst des MOFs.^{82,83} In der Vergangenheit wurde die postsynthetische Modifizierung an der IBU und an dem Linker der Gerüste beschrieben.^{160–162} In diesem Zusammenhang spielten Ferrocen-basierte Gastmoleküle eine entscheidende Rolle. Als erstes Beispiel für eine postsynthetische Modifizierung mithilfe einer kovalenten Bindungsknüpfung kann die Funktionalisierung von MIL-53 (Al) durch ein Ferrocenderivat angesehen werden.¹⁶¹ Hierbei konnten Meilikhov et al. zeigen, dass sich die verbrückende OH-Gruppe der IBU (*trans*-eckenverknüpfte Aluminiumsauerstoffoktaeder) mithilfe von 1,1'-Ferrocenyldimethylsilan umsetzen lässt.¹⁶¹ Diese Idee wurde sechs Jahre später erneut aufgegriffen und mithilfe der SALI-Methode (engl.: Solvent-assisted ligand incorporation) konnte die IBU des Zirkonium-basierten MOFs NU-1000 postsynthetisch modifiziert werden.¹⁶⁰ NU-1000 weist hexagonale und trigonale Porenkanäle auf, wodurch der Zugang zu den Zirkonium-Sauerstoff-Clustern ($\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4$) ermöglicht wird. Durch eine Nachbehandlung konnte der MOF unter Einsatz von Ferrocencarbonsäure postsynthetisch modifiziert werden.¹⁶⁰ Nach der Behandlung liegen somit Ferroceneinheiten ausschließlich in den hexagonalen Poren der Verbindung vor.¹⁶⁰ Jedoch gibt es auch ein Beispiel für die postsynthetische Funktionalisierung eines nicht elektrochemisch aktiven Linkers mithilfe eines elektrochemisch aktiven Gastmoleküls.¹⁶² Im Jahr 2011 konnten J. E. Halls et al.

die postsynthetische Modifizierung von mehreren MOFs (unter Anderem MIL-53-NH₂ (Al)) mithilfe von Ferrocencarbonsäureanhydrid durchführen.¹⁶² Hierbei wurden die Aminogruppen des funktionalisierten Linkers, im Fall von MIL-53-NH₂ (Al) 2-Aminoterephthalat, mit Ferrocencarbonsäureanhydrid umgesetzt. Als Folge daraus konnte eine Umwandlung der Aminogruppe in eine Amidgruppe beobachtet werden und somit eine Ferrocenyl-Funktionalisierung des Linkers erreicht werden (Abbildung 9).¹⁶²

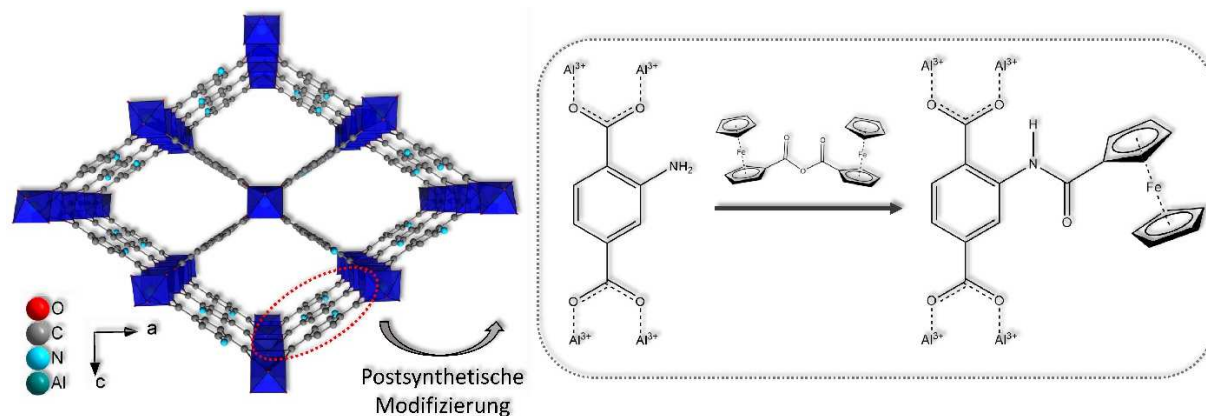


Abbildung 9: Schematische Darstellung der postsynthetischen Modifizierung von MIL-53-NH₂ (Al) mithilfe von Ferrocencarbonsäureanhydrid. Hierbei sind die Aluminiumsauerstoffoktaeder blau dargestellt (mit Änderungen übernommen).¹⁶²

4.2 Ferrocen

Mit der Entdeckung von Ferrocen und somit der Stoffklasse der Sandwich-Verbindungen in der Mitte des letzten Jahrhunderts (frühe 1950er) hat eine neue Ära der Organometallchemie begonnen.^{85,163,164} Im Jahr 1951 erschien die erste Publikation, wobei die Bindungsverhältnisse des Ferrocens durch eine fälschliche monohapto Bindung (η^1) der beiden Cyclopentadienylliganden zum Eisenzentrum beschrieben wurden.⁸⁵ Ein Jahr später konnte die richtige sandwichartige Struktur des Ferrocens durch infrarotspektroskopische- und Röntgenbeugungsexperimente nachgewiesen werden.¹⁶⁵ Woodward und Fischer erhielten für die Arbeiten auf diesem Gebiet 1973 den Nobelpreis.^{164,165} Per Definition stellen Sandwich-Komplexe chemische Verbindungen dar, in denen Metallatome von zwei π -Systemen sandwichartig umgeben sind.¹⁶⁴ Eine Unterklasse dieser Verbindungen stellen die sogenannten Metallocene dar. Metallocene sind Substanzen, bei denen an einem Zentralatom zwei Cyclopentadienylliganden pentahapto (η^5) gebunden vorliegen.¹⁶⁴ Eine gute Abgrenzung der beiden Stoffklassen stellt die Verbindung Bibenzolchrom dar, wobei die Substanz zur Klasse der Sandwichkomplexe aber wiederum nicht zu den Metallocenen gehört.¹⁶⁴

Die prototypische Verbindung und auch die Geburtsverbindung der Metallocene stellt Ferrocen (oder auch als Bis(cyclopentadienyl)eisen(II) oder $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$) dar, wobei Eisen in der Oxidationstufe +2 vorliegt.¹⁶⁴ Im Vergleich zu anderen Verbindungen der Familie der Metallocene, z.B. Cobaltocen oder Chromocen, weist Ferrocen eine sehr hohe Stabilität auf.^{164,166} Die hohe thermische Stabilität von bis zu 400°C und die Luft- bzw. Hydrolysestabilität lässt sich dabei auf die Bindungsverhältnisse der Verbindung zurückführen.^{85,164,166} Neben Ferrocen sind die Verbindungen Ruthenocen und Osmocen die sogenannten 18-Valenzelektronensysteme, welche für eine hohe Stabilität der Verbindungen sprechen.⁸⁵ Im Fall des Ferrocens steuert das Eisen(II)ion sechs Valenzelektronen und die CP-Liganden jeweils sechs Elektronen zur Bindung bei. Neben dieser Tatsache weisen die Fe-CP-Bindungen noch einen hohen kovalenten Bindungscharakter auf, was die Stabilität begünstigt.¹⁶⁶ Eine wichtige Eigenschaft des Ferrocens ist die reversible und milde Oxidation zum paramagnetischen Ferrocenium-Ion (Fe(III)ion), zum Beispiel durch konzentrierte Schwefelsäure oder AgPF_6 (Abbildung 10).^{85,164} Diese Eigenschaft führt dazu, dass Ferrocen mittlerweile als Referenzsubstanz ($E^0 = 0,4 \text{ V}$ gegen eine Wasserstoffelektrode) in der Cyclovoltammetrie verwendet wird.⁸⁵ Im klaren Kontrast hierzu steht die Stabilität von Cobaltocen.¹⁶⁴ Diese Verbindung verfügt über ein Elektron mehr und ist somit ein 19 Elektronenkomplex. Daher lässt sich Cobaltocen auch leicht zum Cobaltoceniumion oxidieren, welches eine ähnliche Stabilität wie Ferrocen aufweist.^{164,166}

Die koordinativen Bindungsverhältnisse der Metallocene führen dazu, dass verschiedene Konformere des Ferrocens gebildet werden können (Abbildung 10).⁸⁵ Hierbei rotieren die beiden Cyclopentadienylliganden relativ zueinander, sodass die ekliptische oder gestaffelte Konformation gebildet werden kann. Die Energierotationsbarriere von unsubstituiertem Ferrocen weist nur einen Wert von ca. 4 kJ/mol auf, was den Ringen praktisch eine freie Rotationsbewegung gestattet.⁸⁵

Ferrocen wird nicht nur in der Grundlagenforschung eingesetzt, sondern findet auch Anwendungen in verschiedenen industriellen Bereichen.¹⁶⁵ Dabei kann Ferrocen aufgrund seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften als Katalysator bei Oxidations- und Verbrennungsverfahren eingesetzt werden.¹⁶⁵ Des Weiteren kann Ferrocen verschiedenen Treibstoffen (Heizöl, Dieselkraftstoff und Schiffsdiesel) hinzugesetzt werden, um die Oxidations- und Verbrennungsgeschwindigkeit, des bei der Verbrennung entstehenden Rußes, zu erhöhen. Zudem kann Ferrocen Ottokraftstoffen als Klopfbremse hinzugegeben werden, wodurch die Oktanzahl des Kraftstoffes gesteigert wird und somit die Zündwilligkeit verringert werden kann.¹⁶⁵

Aus chemischer Sicht stellt Ferrocen eine interessante Verbindung dar, da die beiden Cyclopentadienylliganden ähnlich wie Benzol aromatischen Charakter aufweisen.^{85,164} Aus diesem Grund können diese Liganden durch Elektrophile angegriffen werden und z.B. alkyliert, acyliert oder metalliert werden (Abbildung 10).^{85,164,166} Neben den 1,2-, 1,3- oder 1,1'-disubstituierten Ferrocenderivaten konnten auch mehrere Ferroceneinheiten miteinander verknüpft erhalten werden.^{85,166} Die Ferrocenderivate des Substitutionsmusters von 1,2 und 1,3-disubstituierten Ferrocen sind planarchirale Verbindungen und stellen aus diesem Grund Übergangsmetallkatalysatoren in enantioselektiven organischen Reaktionen dar.^{164,167–169} Durch die hohe Variabilität der Funktionalisierungsmöglichkeiten der CP-Ringe ist es in der Vergangenheit zudem gelungen Ferrocenderivate mit koordinierenden funktionellen Gruppen (z.B. Phosphinate, Sulfonate oder Carboxylate) zu synthetisieren. Hierdurch gelang es, dass Ferrocen-basierte Linker in dem Bereich der Koordinationspolymere bzw. MOFs Einzug erhielten.^{84,86}

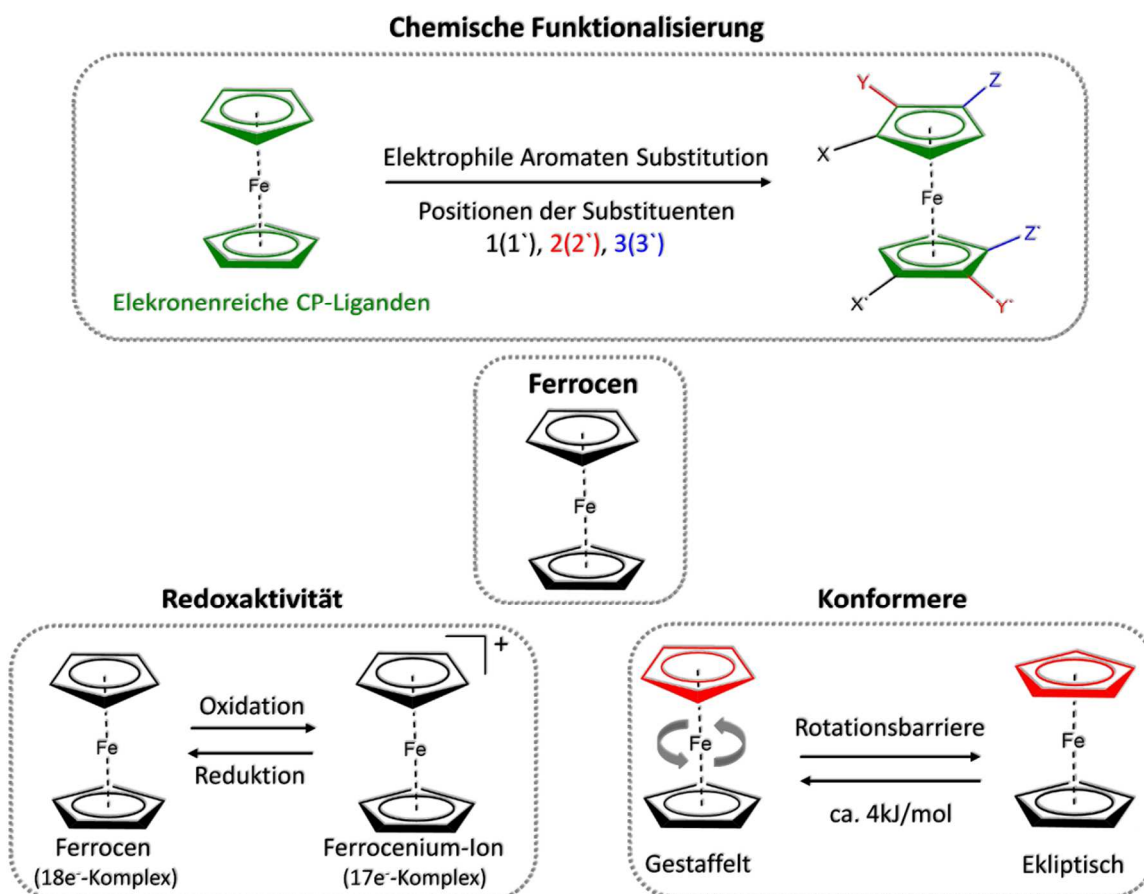


Abbildung 10: Darstellung der Eigenschaften von Ferrocen.

4.3 Koordinationspolymere und MOFs mit Ferrocen-haltigen Linkern

Durch die hohe Funktionalisierbarkeit von Ferrocen konnten in der Vergangenheit viele verschiedene Linker erhalten werden, welche sich durch koordinierende Gruppen an den Cyclopentadienylliganden auszeichnen.^{84,86} Hierbei sei erwähnt, dass vor allem bidentate Linker, welche im Detail mono- bzw. disubstituierte Ferrocene darstellen, hergestellt werden konnten.⁸⁴ Die Linker tragen vor allem Sauerstoff-, Stickstoff-, oder Phosphor-haltige Substituenten, welche als koordinative Gruppe synthetisch eingebracht werden.⁸⁴ In diesem Zusammenhang sollen die Pyridin-, Carboxylat- oder Phosphinat-funktionalisierten Linker besonders hervorgehoben werden, welche überwiegend zur Bildung von Koordinationspolymeren eingesetzt wurden.⁸⁴ Per Definition stellen Koordinationspolymere Verbindungen dar, welche Koordinationseinheiten aufweisen, die sich in ein, zwei oder drei Dimensionen wiederholen müssen. MOFs müssen hierzu noch eine potentielle Porosität aufweisen und zudem müssen sich die Koordinationseinheiten in mindestens zwei Dimensionen wiederholen.¹⁷⁰ Vor allem mit den Linkern 1,1'-Ferrocendicarboxylat (FcDC^{2-}) und jüngst auch mit 1,1'-Ferrocendiphosphinat konnten überwiegend 1D- und 2D-Koordinationspolymere erhalten werden, die im folgenden Kapitel im Fokus der ferrocenhaltigen CPs und MOFs stehen sollen (Abbildung 11). In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Arbeiten mit dem Carboxylat-funktionalisierten

Linker durchgeführt. Dennoch sollen die jüngst gefundenen vielversprechenden Forschungsergebnisse der Ferrocenphosphate Platz in dieser Arbeit finden.

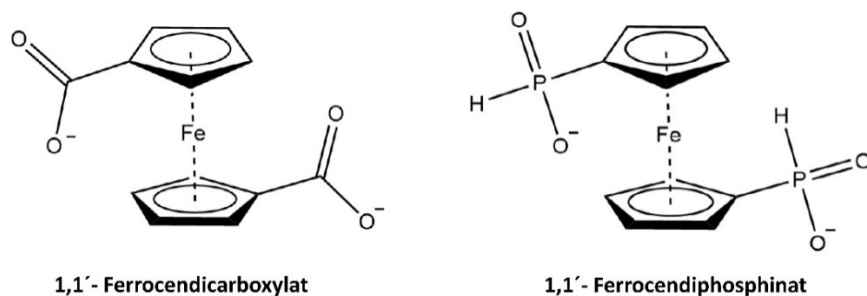


Abbildung 11: Strukturformel der Linkermoleküle 1,1'-Ferrocendicarboxylat und 1,1'-Ferrocendiphosphinat.

Ferrocen-basierte Linker werden überwiegend aus zwei verschiedenen Gründen eingesetzt. Zum einen weist diese Linkerkategorie Redoxaktivität auf, da eine milde und reversible Oxidation des Ferrocens (Fe(II)) zum Ferrocenium-Ion (Fe(III)) erreicht werden kann.^{85,86} Hierbei werden vordergründig potentielle Anwendungen in Energiespeichermaterialien für Superkondensatoren oder im Bereich der Redoxkatalysatoren aufgrund der Redoxaktivität diskutiert.⁸⁶ Der Vorteil einer Verwendung von Ferrocen-haltigen Linkern besteht dabei in der Redoxstabilität des Ferrocenzentrums.⁸⁶ Des Weiteren kann das Redoxpotential von Ferrocen durch verschiedene Metallzentren im Koordinationspolymer, aber auch durch elektronenziehende oder elektronenschiebende Substituenten am Ferrocen, beeinflusst werden.⁸⁶ Somit fördert eine hohe Elektronendichte am Eisenzentrum die Oxidation und verschiebt das Oxidationspotential zu kleineren Potentialwerten.⁸⁶ Zum anderen weisen die 1,1'-disubstituierten Ferrocene eine nahezu freie Rotation der CP-Liganden auf. Dies stellt die Grundlage dafür dar, dass die konformationelle Flexibilität der Linker (intrinsische Flexibilität) zu einer höheren strukturellen Variabilität der CPs führen kann.⁸⁴ 1,1'-Disubstituierte Ferrocene weisen sechs verschiedene idealisierte Konformationen auf, wobei sich der Torsionswinkel (τ) der beiden Ebenen $X_1\text{--}CP_1\text{--}CP_2$ und $CP_1\text{--}CP_2\text{--}X_2$ (X_1 und X_2 stellen die Substituenten und CP_1 und CP_2 die Schwerpunkte der Cyclopentadienylliganden dar) ändert. Die sechs verschiedenen Konformere werden als synperiplanare ($\tau = 0^\circ$), synklinal gestaffelte ($\tau = 36^\circ$), synklinal ekliptische ($\tau = 72^\circ$), antiklinal gestaffelte ($\tau = 108^\circ$), antiklinal ekliptische ($\tau = 144^\circ$) und antiperiplanare Konformation ($\tau = 180^\circ$) bezeichnet (Abbildung 12).⁸⁴

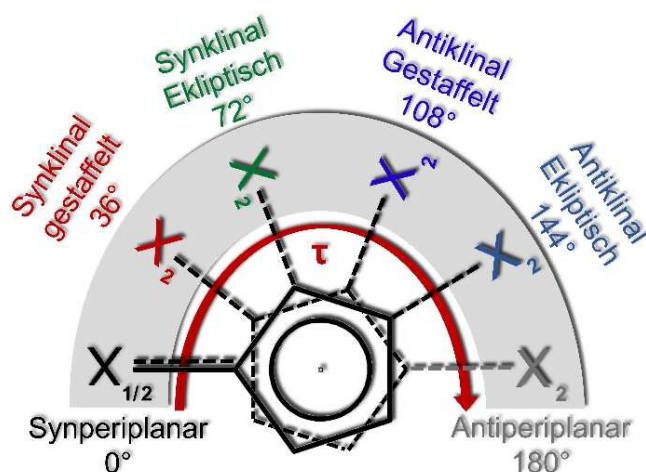


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Rotationkonformere von 1,1'-disubstituierten Ferrocenderivaten mit den exemplarischen Substituten X_1 und X_2 .⁸⁴

In den letzten fünf Jahren konnten die ersten 1,1'-Ferrocendiphosphinat-basierten Koordinationspolymere und MOFs hergestellt und auf ihre Eigenschaften hin untersucht werden.^{171–175} Zu den ersten Beispielen dieser Verbindungsklasse gehört ein Mangan(II)-basierter 2D-MOF $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Fc}(\text{PHOO})_2)]_n$, welcher in hydratisierter Form $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Fc}(\text{PHOO})_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Phosphinatgruppen und adsorbierten Wassermolekülen stabilisiert wird.¹⁷³ Wenn das Wasser aus der Struktur desorbiert, kommt es zu einem Verlust der Fernordnung, die wiederum durch erneutes adsorbieren von Wasser reversibel wiederherstellbar ist.¹⁷³ Drei Jahre später konnte die Arbeitsgruppe um Y. Budnikova die potentielle Anwendung eines Co(II)-basierten 2D-Koordinationspolymers $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Fc}(\text{PHOO})_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ als Elektrodenmaterial für Superkondensatoren beispielhaft verdeutlichen (Abbildung 13).¹⁷¹ Dabei besteht die Struktur der Schichtverbindung aus von Sauerstoff oktaedrisch umgebenen Co^{2+} -Ionen, wobei vier der sechs Sauerstoffatome von den Phosphinatgruppen des Linkers und zwei auf koordiniertes Wasser zurückgeführt werden können.¹⁷¹ Somit verbrückt der Linker durch eine bidentate Koordination zwei Cobalt(II)-Ionen miteinander zu einer unendlichen Kette. Die jeweiligen Ketten wiederum sind ebenfalls durch den Linker miteinander verknüpft.¹⁷¹ Die Schichten der Struktur werden über Wasserstoffbrückenbindungen von adsorbierten Wassermolekülen zu einer 3D-Struktur stabilisiert.¹⁷¹ Um die Verbindung als Elektrodenmaterial für Superkondensatoren zu testen, wurden mit dem Material galvanostatische Ladungs- und Entladungstests über 1000 Zyklen durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass die spezifische Kapazität nach den 1000 Zyklen noch bei ca. 90 % erhalten war. Bei den cyclovoltammetrischen Messungen der Verbindungen konnte eine reversible Oxidation bzw. Reduktion der Ferrocen/Ferrocenium-Ion Einheiten bzw. die Oxidation der Cobalt(II)-Ionen in der IBU erreicht werden (Abbildung 13).¹⁷¹ Neben den elektrochemischen Eigenschaften konnte durch reversible Adsorption von Wasser festgestellt werden, dass die Verbindung unterschiedliche Farben aufweist, was für eine mögliche Anwendung im Bereich der Feuchtigkeitssensoren spricht.¹⁷¹

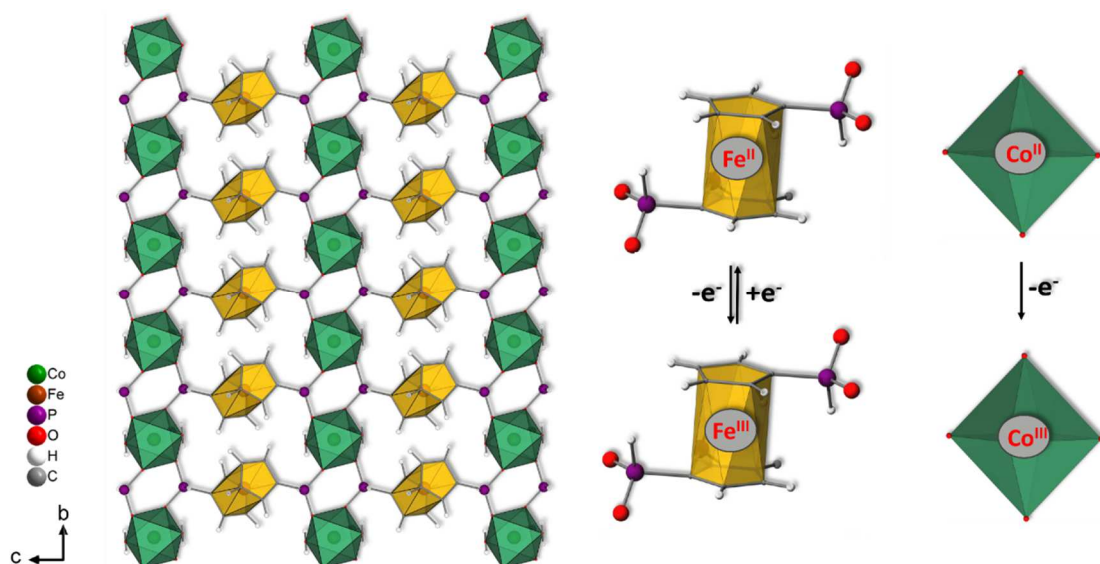


Abbildung 13: Schematische Darstellung einer Schicht der Verbindung mit Blick entlang der *a*-Achse (links) und des Oxidations- bzw. Reduktionsprozesses der Eisen- und Kupferionen.¹⁷¹

Im Gegensatz zu den Phosphinat-basierten Verbindungen wird an den Metallferrocendicarboxylaten seit ca. 20 Jahren geforscht. Eine CSD-Datenbankrecherche (engl.: Cambridge Structural Database; Stand: 30.11.2020) ergab, dass die ersten Forschungsergebnisse 2002 publiziert wurden (Tabelle 3).¹⁷⁶ Voraussetzung für das Vorhandensein in der Datenbank ist hierbei die kristalline Struktur der Verbindungen und das Eintragen einer CIF-Datei in die CSD Datenbank. Den überwiegenden Anteil der literaturbekannten Verbindungen, die mit dem in dieser Arbeit verwendeten Linker (1,1'-Ferrocendicarboxylat) beschrieben wurden, stellen 1D- und 2D-Koordinationspolymere dar. Des Weiteren wurden bei der Recherche die verschiedenen Rotationskonformere des Linkers untersucht und der Torsionswinkel τ der Konformere ermittelt (Tabelle 3).¹⁷⁶ In diesem Zusammenhang konnten Chandrasekhar et al. eindrucksvoll die strukturelle Diversität dieser Ferrocendicarboxylat-Ionen in Abhängigkeit der konformationellen Flexibilität der Ferroceneinheiten veranschaulichen.¹⁷⁷

Tabelle 3: Ergebnisse der Recherche über in der CSD-Datenbank dokumentierten Metallferrocendicarboxylaten. Die verschiedenen Rotationskonformere des Linkers synperiplanare- ($\tau = 0^\circ$), synklinal gestaffelte- ($\tau = 36^\circ$), synklinal ekliptische- ($\tau = 72^\circ$), antiklinal gestaffelte- ($\tau = 108^\circ$), antiklinal ekliptische- ($\tau = 144^\circ$) und antiperiplanare Konformation ($\tau = 180^\circ$) werden mit den Bezeichnungen *sp*, *sg*, *se*, *ag*, *ae* und *ap* abgekürzt.

	Lit.	Metallion	Summenformel	Linker-Konformation
1D-	178	Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , Gd ³⁺ , Tb ³⁺	[Ln ₂ (FcDC) ₃ (PHEN) ₂]·(CH ₃ OH) ₂	1: <i>ap</i> ($\tau = 180^\circ$) 2: zwischen <i>sp</i> und <i>sg</i> (ca. $\tau = 7^\circ$)
	178	La ³⁺ , Ce ³⁺ , Pr ³⁺ , Nd ³⁺ , Sm ³⁺ , Gd ³⁺ ,	Ln ₂ (FcDC) ₂ (HFcDC) ₂ (PHEN) ₂	FcDC ²⁻ : zwischen <i>ag</i> und <i>ae</i> (ca. $\tau = 140^\circ$)

				HFcDC ⁻ : zwischen <i>sg</i> und <i>se</i> (ca. $\tau = 63^\circ$)
	179	Bi ³⁺	[Bi ₂ (FcDC) ₃] _n	zwischen <i>se</i> und <i>ag</i> ($\tau = 86^\circ$)
	180	Cd ²⁺	[Cd(FcDC)(DMF) ₂ (H ₂ O)]	zwischen <i>ae</i> und <i>ag</i> ($\tau = 138^\circ$)
	177	Sn ⁴⁺	[(Ph ₃ Sn) ₂ (FcDC)(μ -(4,4'-BIPY))] _n	zwischen <i>ap</i> und <i>ae</i> ($\tau = 173^\circ$)
	177	Sn ⁴⁺	[(Ph ₃ Sn) ₂ (FcDC)(μ -(4,4'-BPP))] _n	zwischen <i>ap</i> und <i>ae</i> ($\tau = 160^\circ$)
	177	Sn ⁴⁺	[(Ph ₃ Sn) ₂ (FcDC)(μ -(4,4'-BPE))] _n	<i>ap</i> ($\tau = 180^\circ$)
2D-	181	Dy ³⁺	{[Dy(FcDC) _{1.5} (MeOH)(H ₂ O)]·0.5H ₂ O} _n	<i>ap</i> ($\tau = 180^\circ$), zwischen <i>se</i> und <i>ag</i> ($\tau = 80^\circ$)
	180	Zn ²⁺ , Na ⁺	[NaZn ₃ (FcDC) ₂ (OH) ₃ (H ₂ O)]	<i>sp</i> ($\tau = 0^\circ$)
	182	Zn ²⁺	{[Zn(FcDC)(L ₂)]·(DMF) _{0.5} (MeOH) _{0.5} } _n (L ₂ = 4,4'-BIPY, 1,4-DPD, DPNDI)	zwischen <i>se</i> und <i>ag</i> ($\tau = 80^\circ$)
	183	Cu ²⁺	[(TMEDA)Cu(OC(O)) ₂ (FcDC)] _n	<i>ap</i> ($\tau = 180^\circ$)
	178	La ³⁺ /Ce ³⁺ /Pr ³⁺ /Nd ³⁺ /Sm ³⁺ /Eu ³⁺ /Gd ³⁺ / Tb ³⁺ /Dy ³⁺ /Er ³⁺ / Tm ³⁺ /Yb ³⁺	[Ln ₂ (FcDC) ₃ (EtOH) ₂ (H ₂ O) ₂]·H ₂ O	1: zwischen <i>sg</i> und <i>se</i> ($\tau = 63^\circ$) 2: <i>ap</i> ($\tau = 180^\circ$)
	178	Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , Tb ³⁺	[Ln ₄ (FcDC) ₆ (H ₂ O) ₂]·nEtOH	1: zwischen <i>ap</i> und <i>ae</i> (ca. $\tau = 156^\circ$) 2: zwischen <i>sg</i> und <i>se</i> (ca. $\tau = 50^\circ$), 3: zwischen <i>sp</i> und <i>sg</i> ($\tau = 20^\circ$)
	184	Co ²⁺	{[Co ₄ (FcDC) ₄ (4,4'- BIPY) ₄ (H ₂ O) ₆]·11H ₂ O} _n	1: ca. <i>ae</i> ($\tau = 147^\circ$), 2: zwischen <i>ae</i> und <i>ap</i> ($\tau = 162^\circ$) 3: zwischen <i>se</i> und <i>ag</i> ($\tau = 82^\circ$)

	185	Ba ²⁺	[Ba(FcDC)(H ₂ O)] _∞	zwischen <i>sg</i> und <i>se</i> (τ = 43°)
	185	Sm ³⁺	[Sm ₂ (FcDC) ₃ (H ₂ O) ₅]	1: zwischen <i>sg</i> und <i>se</i> (τ = 63°) 2: <i>ap</i> (τ = 180°)
	186	La ³⁺	[La ₂ (FcDC) ₃ (MeOH) ₄] _∞	1: <i>ap</i> (τ = 180°), 2: zwischen <i>sp</i> und <i>sg</i> (τ = 6°)
	186	Eu ³⁺	[Eu ₂ (FcDC) ₃ (H ₂ O) ₅] _∞	1: <i>ap</i> (τ = 180°), 2: zwischen <i>sg</i> und <i>se</i> (τ = 62°)
	186	Gd ³⁺	[Gd ₂ (FcDC) ₃ (MeOH) ₂ (H ₂ O) ₃] _∞	1: <i>ap</i> (τ = 180°) 2: zwischen <i>sg</i> und <i>se</i> (τ = 62°)
	187	Eu ³⁺	[Eu ₂ (FcDC) ₃ (H ₂ O) ₄] _n · nH ₂ O	1: <i>ap</i> (τ = 180°) 2: zwischen <i>sg</i> und <i>se</i> (τ = 63°)
	177	Sn ⁴⁺	[(Me ₃ Sn) ₂ FcDC] _n	zwischen <i>ae</i> und <i>ag</i> (τ = 117°)
	177	Sn ⁴⁺	[(n-Bu ₃ Sn) ₂ FcDC] _n	zwischen <i>ae</i> und <i>ag</i> (τ = 118°)
3D-	188	Zn ²⁺ , Cu ²⁺	[M(4,4'-BIPY) ₂ (FcDC) ₂] · 0.5H ₂ O	<i>ap</i> (τ = 180°)

PHEN = 1,10-Phenanthroline, DMF = Dimethylformamid, 4,4'-BIPY = 4,4'-Bipyridin, 4,4'-BPP = 4,4'-Trimethylenbipyridin, 4,4'-BPE = 4,4'-Vinylbipyridin, MeOH = Methanol, EtOH = Ethanol, DPD = 1,4-Di(pyridin-4-yl)benzol, DPNDI = N,N'-di(4-pyridyl)-1,4,5,8-naphthalentetracarboxydiimid, TMEDA = N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin und n-Bu = n-Butylgruppe.

Zu Beginn dieser Arbeit war kein permanent poröser 3D-MOF mit FcDC²⁻-Ionen als Linker bekannt. Im Jahr 2019 gelang es Z. Deng et al. einen Zirkonium-basierten 2D-MOF herzustellen und mit Pallium-Nanopartikeln zu beladen.¹⁸⁹ Jedoch wurde keine finale Kristallstruktur publiziert, sodass diese Arbeit auch nicht in der CSD-Recherche erfasst wurde. Die Autoren gehen hierbei aber von einer Struktur aus, die aus Zirkoniumsauerstoffclustern (hexanukleare Zirkoniumcluster) besteht, welche durch jeweils vier Linker miteinander verknüpft sind.¹⁸⁹ Die zusätzlichen Koordinationsstellen sind teils durch Acetat-Liganden besetzt. In der Arbeit wurde der 2D-MOF dazu verwendet, um die Pd(II)-Ionen *in-situ* durch die redox-aktiven Ferroceneinheiten des MOFs zu reduzieren.¹⁸⁹ Anschließend konnten die Pd(0)-Nanopartikel in den Poren der Verbindung nachgewiesen werden und diese auf die Aktivität als

Katalysatormaterial für die Hydrierungsreaktion von Styrol zu Ethylbenzol getestet werden.¹⁸⁹ Lediglich zwei kristalline 3D-Koordinationspolymere konnten in der Vergangenheit erfolgreich mit dem Linker FcDC^{2-} hergestellt und charakterisiert werden, wobei bei diesen Verbindungen $[\text{M}(\text{4,4'}\text{-BIPY})_2(\text{FcDC})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}$ und Cu^{2+}) ein Co-Linker (4,4'-BIPY) eingesetzt wurde.¹⁸⁸ Bei den Strukturen handelt es sich um 3-fache interpenetrierende 3D-Netzwerke (Abbildung 14). Die Metallionen der IBU sind hierbei annähernd oktaedrisch von Sauerstoff- bzw. Stickstoffatomen (*cis*-ständige Koordinationsgeometrie) umgeben, welche aus zwei koordinierenden FcDC^{2-} bzw. 4,4'-Bipyridin-Linkern resultieren.¹⁸⁸ Mithilfe von N_2 -Sorptionmessungen konnten Typ-IV Isotherme für die Verbindungen nachgewiesen werden. Dabei wurde das Sorptionsverhalten der Verbindungen auf schlitzförmige Mesoporen zurückgeführt, welche auf der Oberfläche der Kristalle durch unvollständiges Durchdringen der Gitter bzw. auf Defekten der Kristalle entstehen.¹⁸⁸ Des Weiteren wiesen die Autoren*innen nach, dass das elektrochemische Verhalten von FcDC^{2-} durch die Metallzentren (Zn^{2+} bzw. Cu^{2+} -Ionen) und den Co-Linker durch das Entziehen von Elektrondichte beeinflusst wird.¹⁸⁸ Mithilfe einer Differential-Puls-Polarographie Messung konnte nachgewiesen werden, dass der eingebaute FcDC^{2-} -Linker in den Verbindungen im Vergleich zu 1,1'-Ferrocendicarbonsäure ein größeres Halbstufenpotential aufweist und somit schwerer zu oxidieren ist.¹⁸⁸

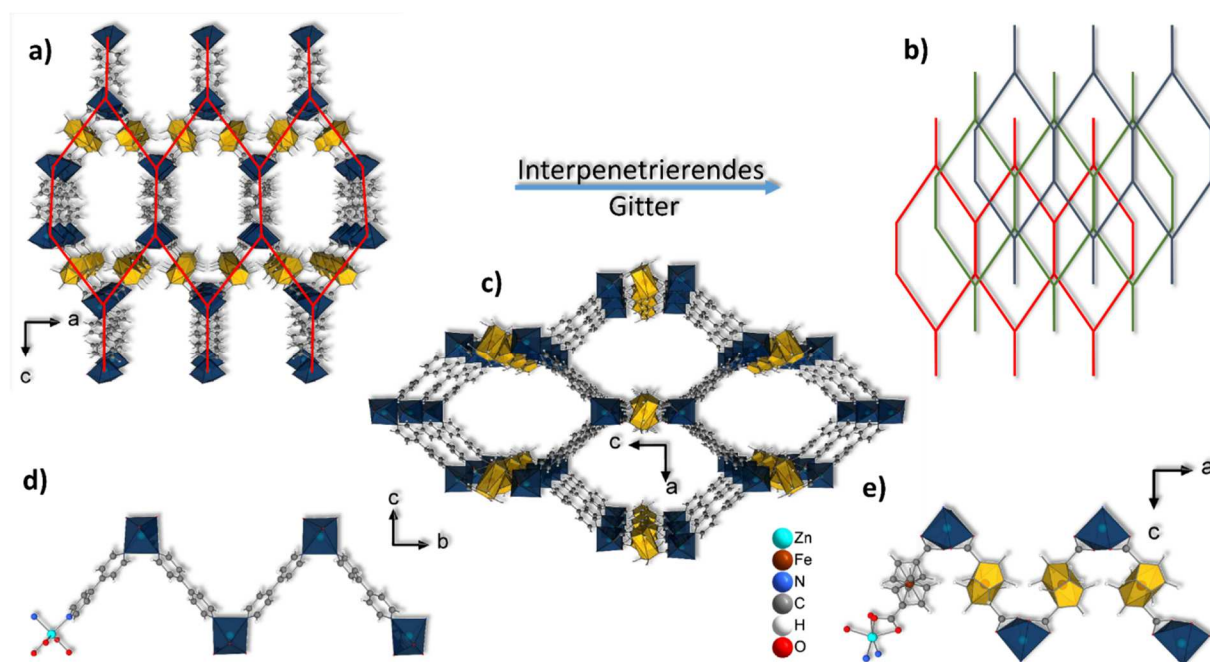


Abbildung 14: Schematische Veranschaulichung der Struktur von $[\text{Zn}(\text{4,4'}\text{-BIPY})_2(\text{fcdc})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ unter Darstellung des 3D-Netzwerks (a, entlang der *b*-Achse und *c*, entlang der *a*-Achse), der zickzack-geformten Ketten (gebildet durch die Linker FcDC^{2-} und 4,4'-Bipyridin und der IBU (d und e)) und die Interpenetration der Netzwerke (b) (mit Änderungen übernommen).¹⁸⁸

Um die intrinsische Flexibilität des hier diskutierten Linkers zu untersuchen, konnten in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. rer. nat. Bernd Hartke (im Besonderen Dr. rer. nat. Julien Steffen) auf Basis von DFT-Rechnungen (**D**ichtefunktional**t**heorie) die Energien der Rotationskonformere von H_2FcDC berechnet werden. Hierdurch konnte die theoretische Rotationsbarriere des 1,1'-ferrocendisubstituierten Ferrocenderivates berechnet und mit dem unsubstituierten Ferrocenmolekül verglichen werden (siehe Anhang). Die Berechnungen wurden hier mit drei verschiedenen Funktionalen (B3LYP, PBE0 und PW6B95) durchgeführt und ein Tripple-Zeta-Basissatz def2-TZVPP verwendet. Um noch akkuratere Ergebnisse zu erlangen, wurden die erhaltenen Werte des Rotationsprofils mit den Energien der Methode DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVPP verglichen. Die Werte zeigten eine hohe Übereinstimmung. Auf Basis der Ergebnisse der Rechnungen weist H_2FcDC eine Rotationsbarriere von ca. 7.5 kJ/Mol auf. Dieser Wert kommt in der synperiplanaren Konformation ($\tau = 0^\circ$) zustande, da sich die Carboxylgruppen des Moleküls nahekomen und miteinander wechselwirken. Ein energetisches Minimum konnte im Bereich der synklinalen gestaffelten Konformation ($\tau = 40^\circ$) und im Bereich der antiklinal gestaffelten Konformation ($\tau = 145^\circ$) ermittelt werden. Hierbei ist jedoch wichtig zu erwähnen, dass die ermittelten Energien alleine keine Grundlage dafür darstellen, um vorhersagen zu können, welche Konformation der deprotonierte Linker in Koordinationspolymeren oder MOFs einnimmt.

4.4 Ergebnisse

4.4.1 A porous and redox active ferrocenedicarboxylic acid based aluminium MOF with a MIL-53 architecture

Der vorliegende Artikel wurde im Oktober 2019 in der Fachzeitschrift Dalton Transaction, RSC publiziert. Der Wiederabdruck erfolgte mit freundlicher Genehmigung der RSC. Reprinted with permission from Jannik Benecke, Sebastian Mangelsen, Tobias A. Engesser, Thomas Weyrich, Jannik Junge, Norbert Stock und Helge Reinsch, *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 16737–16743, DOI: 10.1039/c9dt03489g. Copyright 2019 The Royal Society of Chemistry.

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/dt/c9dt03489g#!divAbstract>

Der MOF MIL-53 stellt im Bereich der aluminiumhaltigen MOFs eine der meist erforschten Verbindungsklasse dar. Bei diesem Strukturtyp werden Ketten von *trans*-eckenverknüpften Oktaedern durch Terephthalat-Ionen zu einem dreidimensionalen porösen Gerüst verknüpft, welches 1D-Kanäle aufweist. Neben den hohen thermischen und chemischen Stabilitäten ist vor allem die strukturelle Flexibilität (*Breathing*-Effekt) ausschlaggebend für die intensive Untersuchung von Verbindungen, die im MIL-53-Strukturtyp kristallisieren.⁵⁹

In dieser Arbeit konnte der MOF Al-MIL-53-FcDC [Al(OH)(FcC₁₂H₈O₄)], welcher isostrukturell zu MIL-53 ist, hergestellt und charakterisiert werden. Im Gegensatz zum herkömmlichen MIL-53, der Terephthalat-Ionen als Linker enthält, wurde in diesem Fall der redox-aktive Linker FcDC²⁻ verwendet. Dieser verbindet somit in der Struktur die Oktaederketten miteinander, sodass eine windmühlen-artige Porenstruktur entsteht, die einen Porendurchmesser von 3.1 Å aufweist. Die Struktur konnte hierbei durch die Verfeinerung eines erhaltenen Strukturmodells (basierend auf CAU-13 (*P*-1 Symmetrie) anhand von pulverdiffraktometrischen Daten verfeinert werden. Al-MIL-53-FcDC stellte den ersten permanent porösen 3D-MOF auf Basis von FcDC²⁻ dar und weist eine spezifische Oberfläche von ca. 350 m²/g (BET-Modell) auf.

Die Bildung der Verbindung konnte hierbei bei konventionellen lösungsmittelbasierten Synthesebedingungen unter Verwendung eines Lösungsmittelgemisches (DMF:Wasser (1:1)) und Modulatoreinsatzes (Essigsäure) bei Reaktionstemperaturen und -zeiten von 95°C und 1.5 h beobachtet werden. Durch die Behandlung der *as*-Probe mit Methanol konnten die nach der Synthese in den Poren der Verbindung befindlichen DMF-Moleküle entfernt werden. Im Gegensatz zu MIL-53 weist die in diesem Artikel hergestellte Verbindung keinen „*Breathing*“-Effekt in Abhängigkeit des externen Stimulus in Form von Temperatur oder der Adsorption von verschiedenen Adsorptiven auf.

Die Oxidationsstufe des Eisenzentrums des redox-aktiven Linkers konnte hierbei mit den Methoden der UV/VIS-, Mössbauer- und ESR-Spektroskopie ermittelt werden. In diesem Fall konnte die Oxidationsstufe von +II durch Mössbauer- und UV/VIS-Spektroskopie bestätigt werden. Jedoch



konnten im ESR-Spektrum der Probe vernachlässigbar kleine Spuren des oxidierten Linkers (1,1'-Ferroceniumiondicarboxylat; Oxidationsstufe +III) nachgewiesen werden.

Um die redox-aktive Verbindung zu untersuchen, wurden cyclovoltammetrische Messungen der Verbindung, abgeschieden auf einer Goldelektrode, durchgeführt. Als interner Standard wurde hier in dem Elektrolyten gelöstes Ferrocen genutzt. Um Aussagen über die Stabilität der Verbindung während der elektrochemischen Messung treffen zu können, wurden pulverdiffraktometrische Messungen des auf der Elektrode abgeschiedenen MOFs vor und nach den CV-Messungen durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die Ferroceneinheiten des Linkers reversibel zum Ferrocenium-Ion oxidieren und anschließend wieder zu Ferrocen reduziert werden. Hierbei konnte das Oxidations- bzw. Reduktionssignal bei 0.75 V bzw. 0.64 V nachgewiesen werden. Es wurden 40 Zyklen von Al-MIL-53-FcDC gemessen und die Stabilität des MOFs unter diesen Bedingungen nachgewiesen.



Cite this: *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 16737

A porous and redox active ferrocenedicarboxylic acid based aluminium MOF with a MIL-53 architecture†

Jannik Benecke, Sebastian Mangelsen, Tobias A. Engesser, Thomas Weyrich, Jannik Junge, Norbert Stock  and Helge Reinsch  *

A metallocene based linker 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid (H_2FcDC) was used to synthesise the first permanently porous ferrocenedicarboxylate, exhibiting a MIL-53 architecture. This compound Al-MIL-53-FcDC [$\text{Al}(\text{OH})(\text{FcDC})$] is obtained in glass vials under mild synthesis conditions at $\leq 100^\circ\text{C}$ and after a short reaction time of 90 min. The crystal structure was determined from powder X-ray diffraction data and the compound shows porosity towards N_2 and H_2O , exhibiting a BET surface area of $340\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Furthermore, the MOF was characterised via EPR and Mössbauer spectroscopy. The Mössbauer spectrum of Al-MIL-53-FcDC shows a characteristic doublet with an isomeric shift of 0.34 mm s^{-1} and a quadrupole splitting of 2.39 mm s^{-1} , proving the persistence of the ferrocene moiety. A negligibly small amount of impurities of ferrocenium ions could be detected by EPR spectroscopy as a complementary technique. Cyclic voltammetric experiments demonstrated the accessible redox activity of the linker molecule FcDC^{2-} in Al-MIL-53-FcDC. A reversible oxidation and reduction signal (0.75 V and 0.64 V, respectively, vs. Ag) of FcDC^{2-} was observed and maintained during forty CV cycles, while the crystallinity of the MOF remained unchanged after the experiment.

Received 28th August 2019,
Accepted 16th October 2019
DOI: 10.1039/c9dt03489g
rsc.li/dalton

Introduction

Metal-organic frameworks (MOFs) are mostly porous coordination polymers exhibiting a modular structure.¹ The modularity of the MOF structures allows us to obtain new materials with tuneable pore sizes and pore surface properties.² Therefore, their potential applications such as gas storage,³ gas separation,^{4–6} catalysis⁷ and drug delivery^{8–11} have been investigated. Currently there is also strong interest in the development of electrochemical MOF-based devices.^{12–14} MOFs are promising as active materials for electrodes, e.g. for heterogeneous catalysis, energy storage and sensors, in particular when redox activity comes into play.¹⁵ Particularly, MOFs with redox active species within the framework have been tested for this application, mostly by cyclic voltammetric measurements.^{16–18} Ferrocene is a very promising redox active species in this context.¹⁹ This molecular sandwich complex of the metallocene family exhibits mild and reversible oxidation at around 0.4 V (*versus* the saturated calomel electrode) and

shows high thermal stability up to 400°C .¹⁹ Different possibilities to synthesise MOFs showing redox activity in the electrochemical potential window of ferrocene have been described.

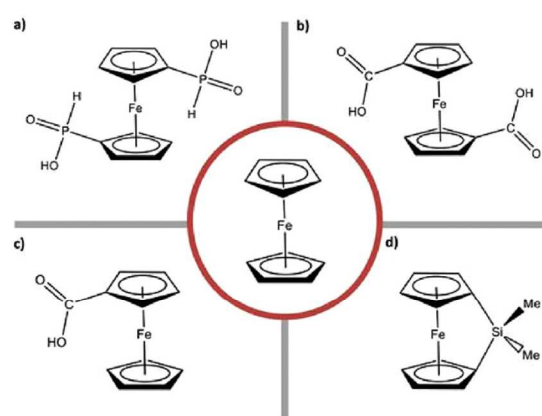


Fig. 1 Representation of the ferrocene-based linker molecules 1,1'-ferrocenediyl-bis-(H-phosphinic acid) (a) and 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid (b). Bottom: ferrocene based molecules for post synthetic modification reactions: ferrocenecarboxylic acid (c) and 1,1'-ferrocenediyl dimethylsilane (d).

Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel,
Max-Eyth-Straße 2, D-24118 Kiel, Germany. E-mail: hreinsch@ac.uni-kiel.de

† Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC 1922329. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/C9DT03489G

A variety of ferrocene-based molecules can be used for their implementation in coordination polymers or MOFs (Fig. 1).

To date several dense coordination polymers are known which contain the linker molecule ferrocenedicarboxylic acid (Fig. 1b), including 1D,²⁰ 2D^{21–25} and 3D-coordination polymers.^{26,27} In 2016 the synthesis of a flexible and hydrolytically stable manganese based MOF based on 1,1'-ferrocenediyl-bis-(H-phosphinate) (Fig. 1a) was reported.²⁸ Three years later Budnikova *et al.* published two different Co- and Zn-based coordination polymers with this linker molecule.²⁹ However, these coordination polymers all lack permanent porosity. In order to obtain porous, redox active MOFs, post synthetic modification has hitherto been used to modify suitable frameworks. In a very simple approach, the MOF can be modified by adsorbing ferrocene into the pores of the framework, as for example reported for Al-MIL-53.³⁰ In addition, the ferrocene unit can be attached to the framework by stronger bonds. For example NU-1000 exhibiting free coordination sites for carboxylate molecules could be modified by coordinating ferrocenedicarboxylic acid (Fig. 1c) to the inorganic nodes.³¹ In a different approach the OH-groups of the MOF Al-MIL-53 could be modified by covalently anchoring 1,1'-ferrocenediyl-dimethylsilane (Fig. 1d) to the inorganic unit.³² However, no porous MOF with the linker molecule H₂FcDC has hitherto been reported. Thus, herein we describe the synthesis and full characterisation of the first porous aluminium based 1,1'-ferrocenedicarboxylate MOF with MIL-53 topology.

Experimental section

Materials and methods

Aluminium sulfate 18-hydrate (Al₂(SO₄)₃·18H₂O, Kraft, pure), 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid (H₂FcDC, Alfa Aesar, 99%) and acetic acid (VWR, 99%) were used as obtained and without further purification. PXRD data for Rietveld refinement were collected on a STOE Stadi MP diffractometer (Cu Kα1 radiation) equipped with a Mythen detector in transmission geometry. The MIR spectra were recorded on a Bruker ALPHA-FT-IR A220/D-01 spectrometer with an ATR-unit. UV/vis spectra were recorded with an Agilent UV/VIS-NIR-spectrometer in reflection geometry. Prior to measurement the powders were mixed with BaSO₄. Sorption experiments were carried out using a BEL JAPAN Inc. Belsorpmax apparatus. The samples were heated at 150 °C under reduced pressure (10^{−2} kPa) for 16 h. The sorption isotherms were measured at 77 K for N₂ and at 298 K for H₂O and the resulting specific surface area was determined as described in the literature by Rouquerol *et al.* All EPR spectra were recorded with a Bruker EMXplus spectrometer equipped with a PremiumX microwave bridge and a Bruker HQ X-Band cavity. The measurement experiments were performed at an X-band microwave radiation of 9.86 GHz. For the measurement, the powder was analyzed in the solid state at room temperature. The Mössbauer spectrum was recorded on a custom made Mössbauer spectrometer in linear transmission geometry. As power units, the

“Mössbauer Drive System MR206A” and the “Mössbauer Velocity Transducer MVT-1000” from the company “Wissenschaftliche Elektronik GmbH” in Starnberg were used. As the source of radiation, ⁵⁷Co in a rhodium matrix with a starting activity of 25mCi was used. Cyclic voltammograms were measured on an EG&G Princeton Applied Research/Model 273A using an Ag rod as a pseudo reference electrode and Pt as a counter electrode. The MOF coated gold electrode consists of a glass substrate with a 50 Å titanium adlayer and a 200 nm evaporated gold film on the surface.

Synthesis of Al-MIL-53-FcDC

The compound Al-MIL-53-FcDC-as was synthesised employing a molar ratio of 1 : 1 for H₂FcDC (11.3 mg, 0.0412 mmol) and aluminum sulfate 18-hydrate (27.3 mg, 0.0412 mmol). The reactants were placed in a Duran®-glass reactor (volume 4 mL). A mixture of water (300 µL) and DMF (300 µL) was added. In the next step 10 µL (0.175 mmol) of acetic acid and a magnetic stirring bar were placed in the Duran®-glass reactor. The reactor was sealed and placed in an aluminium block (Fig. S1†) and heated up to 95 °C for 90 min under stirring. It is worth mentioning that after longer reaction times, the title compound could not be obtained as a pure product. After cooling down, the reaction products were filtered off and the obtained light brown powder was washed with a mixture of DMF and water (1 : 1 ratio). The light brown powder exhibits two different crystal morphologies (see the ESI† for details), of which only the obtained fine powder is discussed herein. Some additional data on the virtually identical product with block-like appearance can be found in the ESI.† After synthesis, dimethylformamide molecules located in the pores of the as-synthesised compound (Al-MIL-53-FcDC-as) were removed by stirring the MOF in methanol for 36 h at room temperature. Eventually, this activated MOF (Al-MIL-53-FcDC-ac) was separated by filtration and dried at room temperature in air (yield: 32.5%). Complete compositional characterisation data can be found in the ESI.†

Results and discussion

Crystal structure

After synthesis, occluded DMF molecules have to be removed by solvent exchange with methanol from the pores of the title compound, *i.e.* the raw product must be “activated”. Throughout this activation procedure, only minute changes in the peak intensities of the PXRD pattern can be observed (Fig. S2†), indicating the absence of any “breathing” effect of the framework.^{33,34} Similarly, no breathing is observed in variable temperature PXRD experiments, proving the rigidity of Al-MIL-53-FcDC under these conditions (Fig. S3, ESI†). The structure of Al-MIL-53-FcDC was determined from powder X-ray diffraction data for the activated sample Al-MIL-53-FcDC-ac. It crystallises in a triclinic unit cell with the space group *P* $\bar{1}$ and the refinement of the PXRD data by the Rietveld method converged with unit cell parameters *a* = 6.6261(5) Å, *b* = 10.620(2)

\hat{A} , $c = 10.642(2) \hat{A}$, $\alpha = 79.896(13) \hat{A}$, $\beta = 71.512(13) \hat{A}$ and $\gamma = 71.851(16) \hat{A}$ (Fig. 2). Crystallographic data have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC 1922329†).

The structure of Al-MIL-53-FcDC (Fig. 3) is based on chains of AlO_6 -octahedra as the inorganic building unit (IBU). Four of the six coordinated oxygen atoms are part of the coordinating carboxylate groups of the linker FcDC^{2-} . In addition the aluminium-oxygen octahedra are corner sharing *via* OH-groups along the *a*-axis (Fig. 3, blue polyhedra). Every inorganic chain is connected to four other IBUs by the linker FcDC^{2-} (yellow polyhedra) and thus a windmill type channel structure results. The channel pores have a diameter of at least $3.1 \hat{A}$ (Fig. 3) assuming a spherical guest molecule shape.

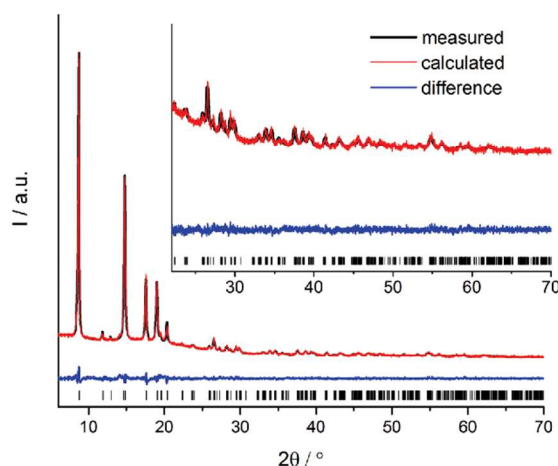


Fig. 2 Rietveld-plot of Al-MIL-53-FcDC-ac with measured (black), calculated (red) and difference plots (blue). Vertical bars mark the allowed peak positions.

IR and UV/vis spectroscopy

The success of the activation process can be monitored by IR spectroscopy (Fig. 4, left), by which the bands of DMF molecules in the as synthesised sample (black line), located at 1674 cm^{-1} ($\nu \text{ C=O}$), 1254 cm^{-1} ($\nu \text{ N-CH}_3$) and 1091 cm^{-1} ($\nu \text{ CH}_3\text{-N}$), can be identified (DMF bands are labeled with asterisks). In contrast, no bands of DMF could be detected in the IR spectrum of the activated sample (red line). Furthermore different vibrational bands of the linker molecule FcDC^{2-} could be assigned (Table S4, ESI†).^{35–38} In addition, UV/vis spectroscopy was used to characterise the ferrocene in the MOF (Fig. 4, right). In the UV/vis spectra of Al-MIL-53-FcDC, the absorption bands of the electronic transitions of the ferrocene complex could be clearly detected at 328 nm and 445 nm. For H_2FcDC these transitions are located at 315 nm and 459 nm. According to the literature, the absorption bands of the corresponding electronic dd-transitions for pure ferrocene ($^1\text{A}_{1g}$ to $^1\text{E}_{1g}$ and $^1\text{A}_{1g}$ to $^1\text{E}_{2g}$) are observed at 325 nm and 440 nm.^{39,40} The shift between the data for Al-MIL-53-FcDC, the linker and ferrocene can be explained by the substi-

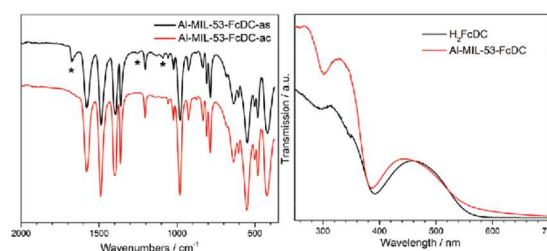


Fig. 4 Left: IR-spectra of the as synthesised sample (black line) and the activated solvent exchanged sample (red line). The vibrational bands of DMF molecules are labelled with asterisks. Right: UV/vis-spectra of H_2FcDC (black) and the activated sample (red).

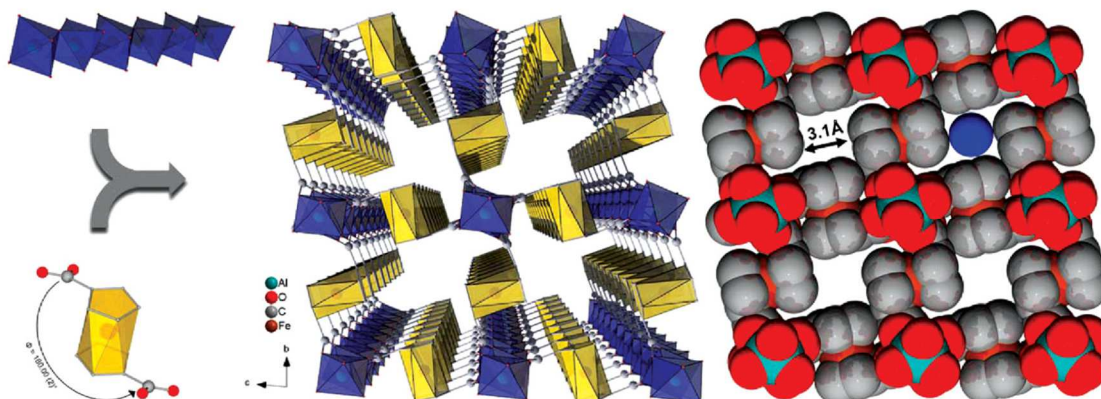


Fig. 3 Schematic representation of the structure of the linker (FcDC^{2-}) and the IBU (aluminum oxygen octahedra chains) (left) and the structure of Al-MIL-53-FcDC along the *a*-axis (middle and right). The blue sphere represents a guest molecule with a diameter of $3.1 \hat{A}$.

tution with two carboxylic acid or carboxylate groups, respectively.^{39,40}

Sorption properties

The porosity of the activated compound Al-MIL-53-FcDC was investigated by measuring nitrogen and water vapour sorption isotherms (Fig. 5). The samples were first activated under reduced pressure (10^{-2} kPa) for 16 h at 150 °C. The following sorption experiments were performed at 77 K (298 K) in the case of N₂ (H₂O) as the adsorbent. The nitrogen sorption isotherm exhibits a type-1 shape which is characteristic of microporous compounds. BET evaluation results in a specific surface area of $a_{\text{BET}} = 340 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Based on the adsorbed amount at a relative pressure of $p/p_0 = 0.5$, a micropore volume of $0.13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ could be determined. Theoretical calculations with Platon result in a micropore volume of $V_{\text{mic}} = 0.13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, thus being in excellent agreement.⁴¹

Furthermore, the uptake of water was investigated by measuring the vapour sorption isotherm. The experimental data indicate a nearly linear uptake of water molecules. A maximum uptake of 106 mg g^{-1} was determined at a p/p_0 value of 0.902. The isotherm shows a slight hysteresis in the p/p_0 range between 0.15 and 0.90. Both samples obtained after the sorption experiments were further characterised by PXRD measurements and showed unchanged patterns, indicating no breathing behaviour and the stability of the samples under these conditions (Fig. S17, ESI†).

EPR and Mössbauer spectroscopy

Since the linker molecule FcDC^{2-} shows potential redox activity, Al-MIL-53-FcDC was further characterised by EPR and Mössbauer spectroscopy. The EPR spectrum shows the presence of a paramagnetic species, which can be traced back to the oxidised ferrocenium cation of H_2FcDC (Fig. 6). While the pristine linker is not EPR active, the EPR spectrum of Al-

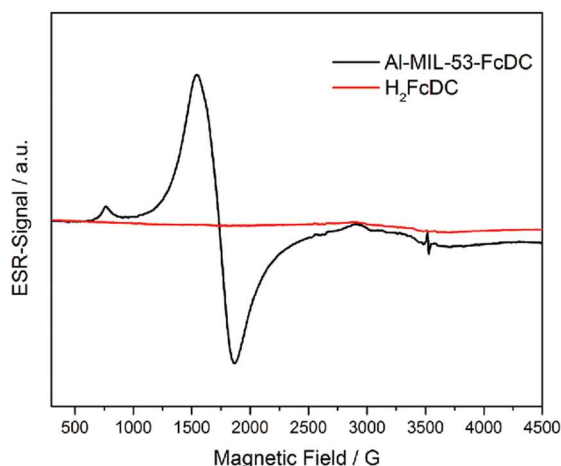


Fig. 6 The EPR spectra of Al-MIL-53-FcDC-ac (black line) and the linker H_2FcDC (red line).

MIL-53-FcDC-ac shows two signals. The broad signal at 1725 G (g -factor = 4.08) can be assigned to the oxidised linker molecule ferroceniumdicarboxylate (the d^5 system of the iron(III) center). The g -factor of the unsubstituted ferrocenium cation in solution is given in the literature with a value of 4.35,⁴² thus being in good agreement. The very small second signal at 3525 G (g -factor = 1.998) is attributed to the presence of an unidentified, negligibly small contamination of the sample with an organic radical.

In addition the sample was characterised *via* Mössbauer spectroscopy. The spectrum of the activated sample Al-MIL-53-FcDC was recorded at 298.15 K (Fig. 7). The isomeric shift ($\delta_{\text{IS}} = 0.33 \text{ mm s}^{-1}$) and quadrupole splitting ($\Delta E_{\text{Q}} = 2.38 \text{ mm s}^{-1}$)

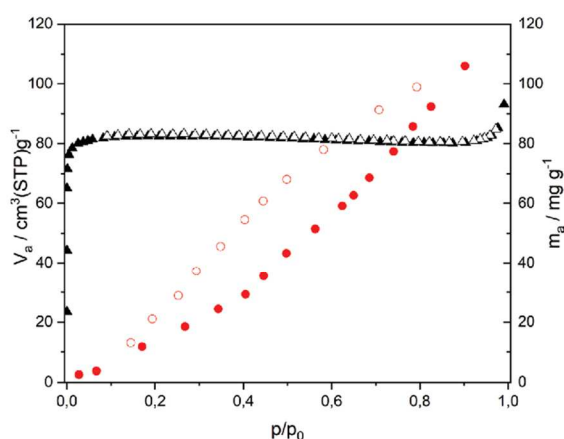


Fig. 5 The N₂-sorption isotherm (black triangles) and the water sorption isotherm (red circles) of the activated sample. The adsorption (desorption) isotherms are represented as filled (empty) symbols.

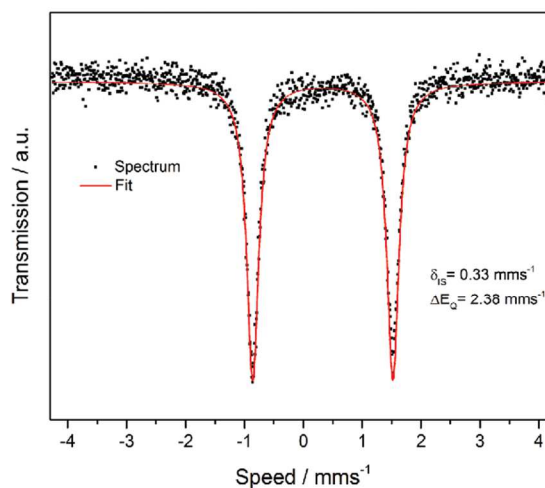


Fig. 7 The Mössbauer spectrum of the activated sample (black squares) and the corresponding fit (red line).

of the obtained data are similar to the values observed for unsubstituted ferrocene ($\delta_{\text{IS}} = 0.34 \text{ mm s}^{-1}$ and $\Delta_{\text{RQ}} = 2.39 \text{ mm s}^{-1}$).⁴³ Furthermore the spectrum of ferrocene shows a characteristic doublet, which is also observed for Al-MIL-53-FcDC.⁴⁴ The small difference between the measured parameters and the parameters of pure ferrocene can be explained by the substitution of the cyclopentadienes with carboxylate groups. The slight isomeric shift of substituted ferrocenes in comparison to unsubstituted ferrocene is well known in the literature.

Hence Mössbauer spectroscopy indicates that the linker molecules of the framework are nearly exclusively present in the ferrocene form, while EPR spectroscopy revealed that a small fraction was oxidised to ferrocenium ions. However, the amount of ferrocenium ions is too small to be quantified by Mössbauer spectroscopy and thus we estimate the relative amount to be less than 5% of the linker molecules.⁴⁵

Redox activity

To investigate the redox activity of Al-MIL-53-FcDC, cyclic voltammetric experiments on electrodes with the deposited title compound were carried out. In the redox process, one electron is removed from the ferrocene unit and in the reduction process the generated ferrocenium ion is *vice versa* reduced (Fig. 8).

For these measurements the MOF was first deposited on a gold electrode (see the ESI† for details). The CV experiment was carried out with a 0.1 M NaPF_6 /acetonitrile solution as the electrolyte and using a silver rod as pseudo reference electrode and Pt as counter electrode. Pristine ferrocene was used as the benchmark, dissolved in the same electrolyte. The CV curves of the CV experiment between 0.3 V and 1.1 V using Al-MIL-53-FcDC on the gold electrode (1st and 40th cycles), for the bare gold electrode, and for ferrocene dissolved in the electrolyte are shown in Fig. 9. For the MOF coated electrode a reversible redox event could be detected with an oxidation wave at 0.75 V and a reduction wave at 0.64 V. This redox process can be assigned to the reversible oxidation Fc/Fc^+ of FcDC^{2-} . The

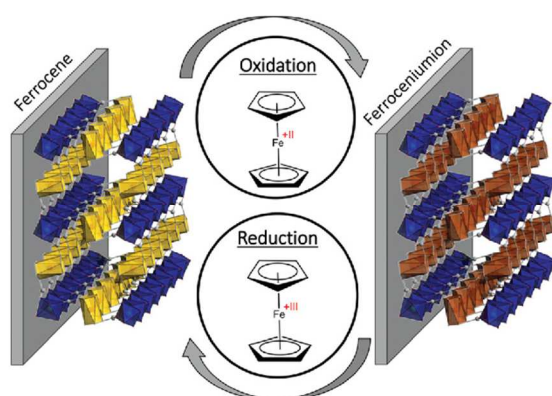


Fig. 8 Schematic representation of the oxidation and reduction processes of Al-MIL-53-FcDC during the CV experiment.

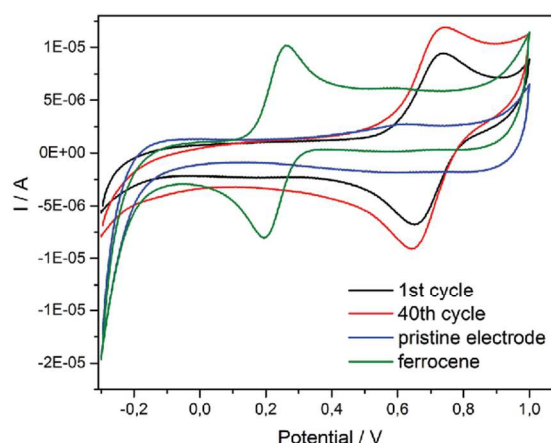


Fig. 9 CV curves of Al-MIL-53-FcDC on a gold electrode: the 1st cycle (black) and the 40th cycle (red) using an Ag rod as a pseudo reference electrode. For comparison the curves of the pure gold electrode (blue) and ferrocene in solution (green) are also shown.

cycling stability of Al-MIL-53-FcDC could be verified by performing 40 cycles at a scan rate of 50 mV. This could be further substantiated by the unchanged PXRD patterns recorded before and after CV experiments (see Fig. S22, ESI†). Remarkably the intensity of the oxidation/reduction wave for the 40th cycle is larger than the signal of the 1st cycle. We attribute this to the improved accessibility and/or availability of the MOF after prolonged cycling.

However, it is unclear yet if the redox reaction takes place only on the outer surface of the MOF or as well throughout the framework. For the surface reaction, the adsorption of PF_6^- on the particle's surface would suffice for charge compensation. In contrast, the reaction of the complete framework would necessitate the unlikely adsorption of the large PF_6^- anions into the channels and therefore charge compensation by proton release from the OH groups of the IBU would be more likely. To clarify such remaining questions, a more detailed study of the redox activity is the topic of ongoing investigations.

Conclusion

In this contribution we have successfully demonstrated the synthesis and characterisation of the first permanently porous 1,1'-ferrocenedicarboxylate-based Al-MOF. The title compound crystallises in the MIL-53 type structure as confirmed by Rietveld refinement. A specific surface area of $340 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and a pore volume of $0.13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ were determined by nitrogen sorption measurement. UV/vis, EPR and Mössbauer spectroscopy methods were used to confirm the oxidation state of the iron species and the structural integrity of the metallocene unit. A trace amount of ferrocenium ions was observed, while the large majority of the linker molecules persist as ferrocene

units. The redox activity of Al-MIL-53-FcDC could be proven in CV experiments. The CV curve of Al-MIL-53-FcDC shows signals which can be assigned to the reversible oxidation and reduction of the ferrocene unit and the stability during this process was further confirmed by PXRD. Therefore Al-MIL-53-FcDC is a promising candidate for electrochemical applications of MOFs which will be further evaluated in the future.

Conflicts of interest

There are no conflicts of interest.

Acknowledgements

This project was supported by the German Science Foundation (RE 4057/1-1).

References

- S. Kitagawa, R. Kitaura and S.-I. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 2334.
- H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2013, **341**, 1230444.
- R. E. Morris and P. S. Wheatley, *Angew. Chem.*, 2008, **120**, 5044.
- J.-R. Li, R. J. Kuppler and H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1477.
- F. Vermoortele, M. Maes, P. Z. Moghadam, M. J. Lennox, F. Ragon, M. Boulhout, S. Biswas, K. G. M. Laurier, I. Beurroies, R. Denoyel, M. Roeflaers, N. Stock, T. Düren, C. Serre and D. E. de Vos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 18526.
- H.-C. Zhou, J. R. Long and O. M. Yaghi, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 673.
- P. Valvickens, F. Vermoortele and D. de Vos, *Catal. Sci. Technol.*, 2013, **3**, 1435.
- P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, V. Marsaud, P.-N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur and R. Gref, *Nat. Mater.*, 2009, **9**, 172.
- C. Janiak and J. K. Vieth, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 2366.
- A. C. McKinlay, R. E. Morris, P. Horcajada, G. Férey, R. Gref, P. Couvreur and C. Serre, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 6260.
- A. C. McKinlay, B. Xiao, D. S. Wragg, P. S. Wheatley, I. L. Megson and R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 10440.
- L. Wang, Y. Han, X. Feng, J. Zhou, P. Qi and B. Wang, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **307**, 361.
- Y. Zhang, S. N. Riduan and J. Wang, *Chem. – Eur. J.*, 2017, **23**, 16419.
- A. Morozan and F. Jaouen, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 9269.
- D. M. D'Alessandro, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 8957.
- K. M. Choi, H. M. Jeong, J. H. Park, Y.-B. Zhang, J. K. Kang and O. M. Yaghi, *ACS Nano*, 2014, **8**, 7451.
- R. Díaz, M. G. Orcajo, J. A. Botas, G. Calleja and J. Palma, *Mater. Lett.*, 2012, **68**, 126.
- Q. Liu, X. Liu, C. Shi, Y. Zhang, X. Feng, M.-L. Cheng, S. Su and J. Gu, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 19175.
- D. Astruc, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, **2017**, 6.
- V. Chandrasekhar and R. K. Metre, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 11684.
- G. Dong, Z. Bing-guang, D. Chun-ying, C. Xin and M. Qing-jin, *Dalton Trans.*, 2003, 282.
- G. Dong, M. Hong, D. Chun-ying, L. Feng and M. Qing-jin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 2593.
- G. Dong, L. Yu-Ting, D. Chun-ying, M. Hong and M. Qing-jin, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 2519.
- X. Meng, G. Li, H. Hou, H. Han, Y. Fan, Y. Zhu and C. Du, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **679**, 153.
- Y.-Y. Yang and W.-T. Wong, *Chem. Commun.*, 2002, **34**, 2716.
- R. Rajak, M. Saraf, A. Mohammad and S. M. Mobin, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 17998.
- M. L. Ospina-Castro, A. Reiber, G. Jorge, E. E. Ávila and A. Briceño, *CrystEngComm*, 2017, **19**, 758.
- R. Shekurov, V. Miluykov, O. Kataeva, D. Krivolapov, O. Sinyashin, T. Gerasimova, S. Katsyuba, V. Kovalenko, Y. Krupskaya, V. Kataev, B. Büchner, I. Senkovska and S. Kaskel, *Cryst. Growth Des.*, 2016, **16**, 5084.
- R. Shekurov, V. Khrizanforova, L. Gilmanova, M. Khrizanforov, V. Miluykov, O. Kataeva, Z. Yamaleeva, T. Burganov, T. Gerasimova, A. Khamatgalimov, S. Katsyuba, V. Kovalenko, Y. Krupskaya, V. Kataev, B. Büchner, V. Bon, I. Senkovska, S. Kaskel, A. Gubaidullin, O. Sinyashin and Y. Budnikova, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 3601.
- M. Meilikhov, K. Yushenko and R. A. Fischer, *Dalton Trans.*, 2009, **37**, 600.
- I. Hod, W. Bury, D. M. Gardner, P. Deria, V. Roznyatovskiy, M. R. Wasielewski, O. K. Farha and J. T. Hupp, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**, 586.
- M. Meilikhov, K. Yushenko and R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 9644.
- C. S. G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 1380.
- G. Férey, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2012, **638**, 1897.
- R. T. Bailey and A. H. Curran, *J. Mol. Struct.*, 1970, **6**, 391.
- E. Diana, R. Rossetti, P. L. Stanghellini and S. F. A. Kettle, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 382.
- G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts*, Wiley, Chichester, 3rd edn, 2010.
- S. Olejnik, A. M. Posner and J. P. Quirk, *Clays Clay Miner.*, 1971, **83**.
- H. B. Gray, Y. S. Sohn and N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3603.
- M.-M. Rohmer, A. Veillard and M. H. Wood, *Chem. Phys. Lett.*, 1974, **29**, 466.

- 41 A. L. Spek, *Acta Crystallogr.*, 2009, 148.
- 42 R. Prins, *Mol. Phys.*, 1970, **19**, 603.
- 43 P. Schwerdtfeger, T. Söhnel, M. Pernpointner, J. K. Laerdahl and F. E. Wagner, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 5913.
- 44 M. Reiners, D. Baabe, P. Schweyen, M. Freytag, P. G. Jones and M. D. Walter, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, **2017**, 388.
- 45 M. Abraham, H.-H. Klauß, W. Wagener, F. J. Litterst, A. Hofmann and M. Herberhold, *Hyperfine Interact.*, 1999, **120–121**, 253.

4.4.2 Polymorphous Indium Metal–organic Frameworks Based on a Ferrocene Linker: Redox Activity, Porosity, and Structural Diversity

Der vorliegende Artikel wurde im Juli 2020 in der Fachzeitschrift *Inorganic Chemistry*, ACS publiziert. Der Wiederabdruck erfolgte mit freundlicher Genehmigung der ACS. Reprinted with permission from Jannik Benecke, Erik Svensson Grape, Alexander Fuß, Stephan Wöhlbrandt, Tobias A. Engesser, Andrew Ken Inge, Norbert Stock und Helge Reinsch, *Inorg. Chem.*, **2020**, 59, 9969-9978, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c01124. Copyright 2020 American Chemical Society.

<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.inorgchem.0c01124>

Als weiterführende Arbeit auf Basis von Al-MIL-53-FcDC erschien die Verwendung von Indium, als schwereres Homolog sinnvoll, um isostrukturelle MOFs oder solche mit einer neuartigen Struktur herzustellen. Der größere Ionenradius und die damit einhergehende höhere Flexibilität in der Koordinationsumgebung von In^{3+} -Ionen, im Vergleich zu Al^{3+} -Ionen, erklären die höhere strukturelle Diversität im Bereich der IBUs der Indium-basierten MOFs.^{190,191}

In diesem Artikel wurde der Metallocen-basierte Linker H_2FcDC benutzt, um vier verschiedene Polymorphe mit der Zusammensetzung $[\text{In}(\text{OH})(\text{FeC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4)]$ herzustellen. Zwei neue MOFs (CAU-43 und In-MIL-53-FcDC_a) und ein neues 1D-Koordinationspolymer (In-FcDC) konnten unter Einsatz von lösungsmittelbasierter konventioneller Synthesen, unter Variation der synthetischen Parameter wie z.B. Metallquelle, Reaktionstemperatur bzw. -zeit und Lösungsmittel, erhalten werden. Zudem wurde die Bildung eines weiteren Polymorphs In-MIL-53-FcDC_b bei der thermischen Behandlung von CAU-43 beobachtet.

Die Kristallstrukturen der vier Verbindungen konnten mittels Einkristallbeugungsdaten (In-MIL-53-FcDC_a), Pulverbeugungsdaten (CAU-43) und einer Kombination aus Elektronenbeugungsdaten und Röntgenpulverbeugungsdaten (In-FcDC und In-MIL-53-FcDC_b) bestimmt werden.

In-MIL-53-FcDC_a und -_b kristallisieren isostrukturell Strukturen zu Al-MIL-53-FcDC, jedoch unterscheiden sich die beiden Indium-basierten Verbindungen in ihrer Raumgruppensymmetrie ($C2/m$ (In-MIL-53-FcDC_a) und $P-1$ In-MIL-53-FcDC_b). Die leicht expandierten Strukturen weisen Porendurchmesser im Bereich von 3.6 Å auf. CAU-43 weist eine Struktur auf, welche dem MIL-53-Strukturtyp sehr ähnlich ist. Jedoch unterscheidet sich die Struktur in der IBU, welche aus alternierend *cis-trans*-eckenverknüpften InO_6 -Oktaedern besteht. Jede IBU ist in CAU-43 analog zu MIL-53 zu vier weiteren IBUs durch den Linker FcDC^{2-} verbrückt und bildet somit ein dreidimensionales poröses Gerüst mit kanalartigen Poren mit einem Durchmesser von 4.0 Å. Die Struktur von In-FcDC enthält zwei verschiedene Konformere von FcDC^{2-} . Die selbstmodulierende Wirkung von FcDC^{2-} sorgt dafür, dass eine weitere Kette aus InO_6 -Oktaedern als IBU gebildet wird. In diesem Fall handelt es sich um alternierende *trans-trans-cis*-eckenverknüpfte InO_6 -Oktaeder, welche zu

Ketten verknüpft sind. Das antiperiplanare Konformer ($\tau = 180^\circ$) koordiniert als verbrückende Einheit zwischen zwei benachbarten Oktaederketten und das synklinal gestaffelte Konformer ($\tau = 35^\circ$) ist modulierend jeweils an einer Oktaederkette koordiniert. Die Kombination von Indium-Ionen und FcDC^{2-} führt somit zu einer höheren strukturellen Diversität bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen im Vergleich zu der Aluminium-basierten Chemie.

Die ausführliche Charakterisierung ergab, dass sich aus N_2 -Sorptionmessungen spezifische Oberflächen (BET-Methode) von $355 - 110 \text{ m}^2/\text{g}$ für die MOFs ermitteln ließen. Die elektronischen Eigenschaften der Verbindung konnten mithilfe einer Kombination von Mössbauer-, UV/VIS- und ESR-Spektroskopie bestimmt werden. Hierbei konnte für alle Verbindungen durch UV/VIS- und Mössbauer-Spektroskopie die Präsenz von Ferroceneinheiten bestätigt werden. Lediglich im Mössbauer-Spektrum von In-MIL-53-FcDC_b konnten Spuren einer Fe(III)-Spezies entdeckt werden. Im Falle von CAU-43, In-FcDC und In-MIL-53-FcDC_b konnten ebenfalls vernachlässigbar kleine Spuren des oxidierten Linkers im ESR-Spektrum nachgewiesen werden.

Des Weiteren wurden CV-Messungen mit den Verbindungen, abgeschieden auf einer Goldelektrode, durchgeführt, um die elektrochemischen Eigenschaften zu untersuchen. Dabei konnten reversible oxidative bzw. reduktive Signale des Linkers im Bereich von 0.86 bis 0.97 V bzw. 0.69 bis 0.80 V für die Verbindungen nachgewiesen werden und der Erhalt der Kristallstruktur durch röntgenpulverdiffraktometrische Messungen bestätigt werden. In allen Fällen konnte der Rückgang der Intensität des Reduktions- bzw. Oxidationssignals beobachtet werden. Es wird vermutet, dass dieses Verhalten auf die fortschreitende Blockierung von Ladungsträgern (Ferroceneinheiten) zurückzuführen ist, da der Waschprozess der Elektroden zu ähnlich hohen Intensitäten wie beim ersten Zyklus führt. Des Weiteren wird hierdurch deutlich, dass es nur eine begrenzte Anzahl an redox-aktiven Zentren gibt, die während der Messung zur Verfügung stehen, sodass der zu beobachtende Redoxprozess nur auf der Oberfläche der MOF-Partikel stattfindet.

Polymorphous Indium Metal–Organic Frameworks Based on a Ferrocene Linker: Redox Activity, Porosity, and Structural Diversity

Jannik Benecke, Erik Svensson Grape, Alexander Fuß, Stephan Wöhlbrandt, Tobias A. Engesser, A. Ken Inge, Norbert Stock, and Helge Reinsch*



Cite This: *Inorg. Chem.* 2020, 59, 9969–9978



Read Online

ACCESS |



Metrics & More

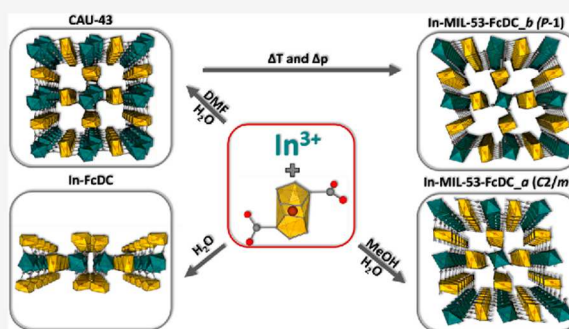


Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: The metallocene-based linker molecule 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid (H_2FcDC) was used to synthesize four different polymorphs of composition $[\text{In}(\text{OH})(\text{FcC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4)]$. Using conventional solvent-based synthesis methods and varying the synthetic parameters such as metal source, reaction temperature, and solvent, two different MOFs and one 1D-coordination polymer denoted as CAU-43 (1), In-MIL-53-FcDC_a (2), and In-FcDC (3) were obtained. Furthermore, thermal treatment of CAU-43 (1) at 190 °C under vacuum yielded a new polymorph of 2, In-MIL-53-FcDC_b (4). Both MOFs 2 and 4 crystallize in a MIL-53 type structure, but in different space groups $C2/m$ for 2 and $P1$ for 4. The structures of the four title compounds were determined by single-crystal X-ray diffraction (SCXRD), powder X-ray diffraction (PXRD), or a combination of three-dimensional electron diffraction measurements (3D ED) and PXRD. N_2 sorption experiments of 1, 2, and 4 showed specific surface areas of 355 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, 110 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, and 140 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectively. Furthermore, the electronic properties of the title compounds were characterized via Mössbauer and EPR spectroscopy. All Mössbauer spectra showed the characteristic doublet, proving the persistence of the ferrocene moiety. In the cases of 1, 3, and 4, appreciable impurities of ferrocenium ions could be detected by electron paramagnetic resonance spectroscopy. Cyclovoltammetric experiments were performed to demonstrate the accessible redox activity of the linker molecule of the title compounds. A redox process of FcDC^{2-} with oxidation (between 0.86 and 0.97 V) and reduction wave (between 0.69 and 0.80 V) was observed.



INTRODUCTION

In the last three decades, the field of metal–organic frameworks (MOFs) has evolved into an expansive research area among the porous materials.^{1,2} MOFs are potentially porous three-dimensional coordination polymers (CPs), typically built up by organic molecules, such as polycarboxylate or polyphosphonate ions and inorganic building units (IBUs), which can be either isolated metal ions or various types of metal-oxide clusters.^{3–5} Because of their modular structure, MOFs exhibit properties such as tunable pore sizes and high specific surface areas.^{6,7} On this account, MOFs are discussed for potential applications, for example, in catalysis,⁸ gas storage,⁹ drug delivery,^{10,11} and energy storage devices.^{12–14} One special group of the compounds is redox active MOFs and CPs.^{15,16} There are two different ways of obtaining such materials: either the linker or the metal ions must be redox-active. The number of CPs containing redox-active metal nodes has increased rapidly in the past decade.¹⁵ Several transition metals with variable oxidation states (e.g., Ti, V, Cr, Fe), located in the IBU, have been used to synthesize new redox-active CPs.^{17–24} On the other hand, various linker

molecules are known to show a reversible oxidation and reduction behavior. In the past, molecules based on naphthalenediimide,^{25,26} porphyrins,^{27,28} tetrathiafulvalene,^{29,30} or quinoid systems^{31,32} have been used to synthesize MOFs with redox activity. Another redox active linker molecule from the family of sandwich complexes is 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid (H_2FcDC). In addition to the chemical and thermal stability of the ferrocene unit,³³ H_2FcDC is also commercially available. Its use has resulted in several dense ferrocenedicarboxylate based 1D-,³⁴ 2D-^{35–38} and 3D-coordination polymers,³⁹ but only two permanently porous MOF have been described so far, based on either zirconium⁴⁰ or aluminum.⁴¹ As a heavier chemical analogue to aluminum, indium seems to be a good choice for synthesizing a new

Received: April 17, 2020

Published: July 6, 2020



isostructural porous MOF to the known Al-MOF or CPs/MOFs with new topologies.^{42,43} In this contribution, we present the synthesis and properties of four different polymorphs with composition $[\text{In}(\text{OH})(\text{FeC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4)]$. The obtained compounds were fully characterized concerning their crystal structures, adsorption, thermal, and redox properties.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials and Methods. Indium(III) nitrate hydrate (99.99%, $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich), indium(III) chloride (98%, InCl_3 , Sigma-Aldrich), acetic acid (99%, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, VWR), and 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid (98%, $\text{H}_2\text{FeC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$, Alfa Aesar) were used without further purification. Since the water content of $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ is not exactly known, the molar amount is not specified in the experimental section.

The PXRD data of the compounds were collected on a STOE Stadi MP diffractometer ($\text{Cu K}\alpha_1$ radiation) with a Mythen detector in transmission geometry. The VT-PXRD experiments were performed on a STOE Stadi P Combi diffractometer with $\text{Cu K}\alpha_1$ radiation and a Mythen detector system. These experiments were carried out in a capillary furnace under air atmosphere in 0.5 mm quartz capillaries. Conventional, in-house single-crystal X-ray diffraction (SCXRD) data were recorded with an imaging plate diffraction system (IPDS-2) from STOE & CIE using $\text{Mo-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Three-dimensional electron diffraction (3D ED) data were collected on a JEOL JEM-2100 LaB₆ transmission electron microscope, equipped with a Timepix hybrid electron detector, through the help of Instamatic⁴⁴ (see Supporting Information for information). Scanning electron micrographs were recorded using a Philips ESEM XL 30. Sorption experiments were carried out using a BEL JAPAN Inc. BELSORP-max apparatus. Prior to the experiments, the samples were activated at different temperatures under reduced pressure (10 Pa) for 16 h. The nitrogen sorption isotherms were measured at 77 K, and the specific surface areas were determined by the BET method. Elemental analyses were measured with a vario MICRO cube element analyzer of the company Elementar. All EPR spectra were measured with a Bruker EMXplus spectrometer with a PremiumX microwave bridge and a Bruker HQ X-Band cavity. The Mössbauer spectra were measured on a custom-made Mössbauer spectrometer, configured in linear transmission geometry. The cyclic voltammograms were measured on an EG&G Princeton Applied Research/model 273A using an Ag rod as a pseudo reference electrode and Pt as counter electrode.

Synthesis of CAU-43. The MOF CAU-43 (**1**) was synthesized employing a molar ratio of 1:1 for H_2FcDC (11.3 mg, 0.0412 mmol) and indium(III) chloride (9.0 mg, 0.0412 mmol). The reactants were placed in a Duran-glass reactor (4 mL) equipped with a stirring bar, and a mixture of water (400 μL) and DMF (400 μL) was added. A scale up of the synthesis could be achieved using H_2FcDC (56.5 mg, 0.2060 mmol) and InCl_3 (45.0 mg, 0.2050 mmol), water (2.0 mL), and DMF (2.0 mL) in a larger Duran-glass reactor (8 mL). The reactor was heated at 80 °C for 120 min. The brown microcrystalline precipitate was washed with a warm 1:1 water/DMF mixture (10 mL) to remove unreacted linker residue. Afterward, the sample was stirred in 5 mL of MeOH for 36 h (yield: 25.0% based on H_2FcDC). Elemental analysis for **1**: $[\text{In}(\text{OH})(\text{FeC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$: calc. C 35.8%, H 3.0%; found C 36.3%, H 3.20%.

Synthesis of In-MIL-53-FcDC_a. The MOF In-MIL-53-FcDC_a (**2**) was synthesized employing H_2FcDC (11.3 mg, 0.0412 mmol) and indium(III) nitrate (24.8 mg). The reactants were placed in a Duran-glass reactor (4 mL), and a mixture of water (400 μL) and MeOH (400 μL) was added, along with acetic acid (40 μL). A scale up of the synthesis could be achieved using H_2FcDC (56.5 mg, 0.2060 mmol) and $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (124.0 mg), acetic acid (200 μL , 3.50 mmol), water (2 mL), and MeOH (2 mL) in a larger Duran-glass reactor (8 mL). The reactor was heated at 95 °C for 90 min. The resulting brown single crystals (Figure 1) were carefully washed with hot methanol several times to remove unreacted linker residue. The product was dried in air overnight (yield: 14.4% based on H_2FcDC).

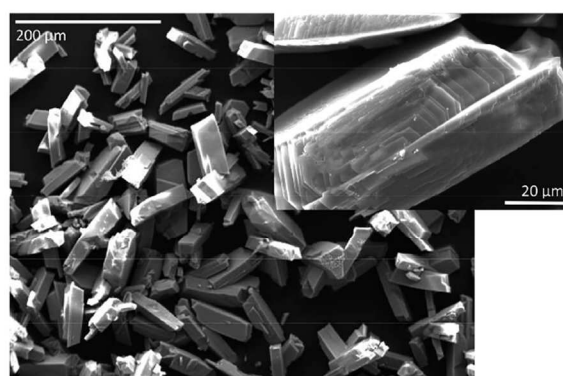


Figure 1. SEM micrographs of **2**.

Elemental analysis for **2**: $[\text{In}(\text{OH})(\text{FeC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4)]$: calc. C 35.7%, H 2.3%; found C 35.8%, H 2.6%.

Synthesis of In-FcDC. The coordination polymer In-FcDC (**3**) was synthesized employing H_2FcDC (11.3 mg, 0.0412 mmol) and indium(III) nitrate (12.4 mg). The reactants were placed in a Duran-glass reactor (4 mL) equipped with a stirring bar, and water (800 μL) and acetic acid (20 μL) were added. A scale up of the synthesis could be achieved using H_2FcDC (56.5 mg, 0.2060 mmol) and indium(III) nitrate (62 mg), acetic acid (100 μL), and water (4.0 mL) in a larger Duran-glass reactor (8 mL). The reactor was heated at 130 °C for 3 h. After filtration, the brown microcrystalline precipitate was dried in air overnight (yield: 35.0% based on H_2FcDC). Elemental analysis for **3**: $[\text{In}(\text{OH})(\text{FeC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4)]$: calc. C 35.7%, H 2.3%; found C 36.3%, H 2.4%.

Synthesis of In-MIL-53-FcDC_b. The MOF In-MIL-53-FcDC_b (**4**) was obtained by heating **1** under reduced pressure. For this purpose, CAU-43 was placed in a glass tube and heated for 16 h at 190 °C under reduced pressure (10 Pa). The thermal treatment was carried out in a pretreatment device (BELPREP VAC II) for physisorption of the company MicrotracBEL Corp. Elemental analysis for **4**: $[\text{In}(\text{OH})(\text{FeC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4)]$: calc. C 35.7%, H 2.3%; found C 35.5%, H 2.4%.

Structure Determination. The crystal structure of **1** was determined from PXRD data. Indexing using TOPAS Academic⁴⁵ resulted in a monoclinic unit cell ($a = 14.999(4) \text{ \AA}$, $b = 15.539(4) \text{ \AA}$, $c = 13.283(4) \text{ \AA}$, $\beta = 91.38(3)^\circ$) with extinction conditions indicating the space group C2/c . On the basis of this cell, the inorganic building unit could be localized using direct methods as implemented in EXPO2009.⁴⁶ The ferrocene moieties were added using Materials Studio,⁴⁷ and the thus resulting initial model was further optimized by force-field calculations with the very same software. This structure model could be successfully refined by Rietveld methods with TOPAS Academic, modeling the organic fragments as rigid bodies and using one overall temperature factor (Figure 2).⁴⁵ In addition, a slight preferred orientation along (110) was also taken into account, and some residual electron density was attributed to oxygen atoms with refinable occupancy serving as placeholders for any kind of guest molecule.

Remarkably, only **2** was obtained in the form of macroscopic single crystals suitable for conventional diffraction methods. The single crystal structure of **2** was solved with the program SHELXT⁴⁸ and refined with the program SHELXL⁴⁹ using Olex2⁵⁰ as GUI. During the structure refinement of **2**, the H atoms connected to the cyclopentadienyl rings had to be added via AFIX instructions and were refined using a riding model.

The structure of **3** was determined using 3D ED data (Figure 3, see Supporting Information for details). On the basis of these data, an orthorhombic unit cell ($a = 22.24 \text{ \AA}$, $b = 15.74 \text{ \AA}$, $c = 11.08 \text{ \AA}$) was extracted, and the structure was solved by direct methods. The subsequent structure refinement by Rietveld methods was accomplished from in-house PXRD data using TOPAS Academic (Figure

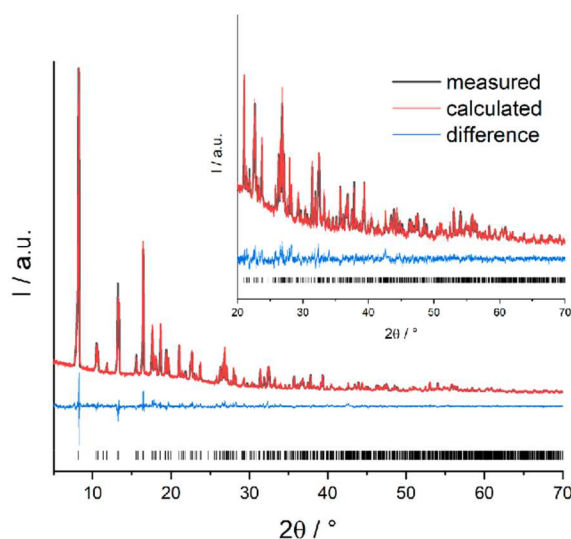


Figure 2. Final Rietveld plot of **1** with inset focussing on the higher angle region. The measured PXRD pattern is shown in black, the calculated pattern is in red, and the difference between these plots is shown in blue. The black ticks represent allowed reflection positions.

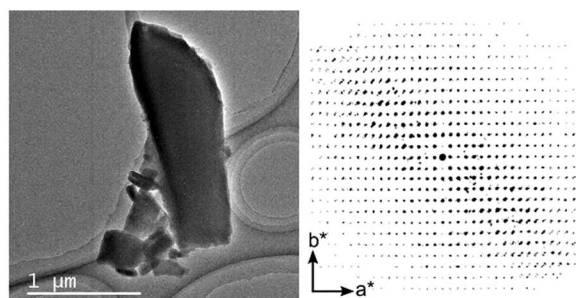


Figure 3. Transmission electron micrograph of the selected crystallite (left) and reconstructed reciprocal space of **3** using 3D ED data, as viewed along c^* (right).

4). The ferrocene building units were treated as rigid bodies, and one overall temperature factor was used.

The structure of **4** could be also solved from 3D ED data (Figure 5), giving a triclinic structure. A subsequent Rietveld refinement was performed against in-house PXRD data (Figure 6). The ferrocene building units were treated as rigid bodies, and one overall temperature factor was used. In addition, a slight preferred orientation along (010) was also taken into account, and some residual electron density was attributed to oxygen atoms with a refinable occupancy serving as placeholders for any kind of guest molecule.

Crystallographic data for the structural analyses have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC numbers 1997421–1997424).

RESULTS AND DISCUSSION

Crystal Structures. The indium based compounds exhibit different structures, which are built up by different chains of corner-sharing InO_6 octahedra (*trans*, *cis*–*trans*, and *trans*–*trans*–*cis* connected chains). Furthermore, different angles between the carboxylate groups of FcDC^{2-} linker molecules (180° for **1**, **2** and **4** and 180° or 35° for **3**) are observed in the structures of these compounds (Figure 7). Thus, two different conformations of FcDC^{2-} ($\tau = 35^\circ$: synclinal and $\tau = 180^\circ$:

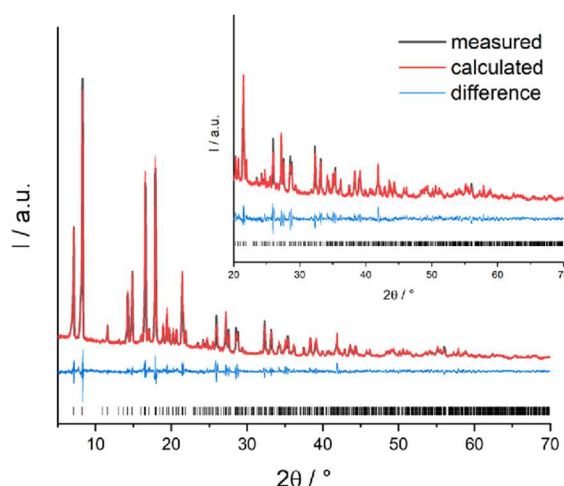


Figure 4. Final Rietveld plot of **3** with inset focussing on the higher angle region. The measured PXRD pattern is shown in black, the calculated pattern is in red, and the difference between the plots is shown in blue. The black ticks represent allowed reflection positions.

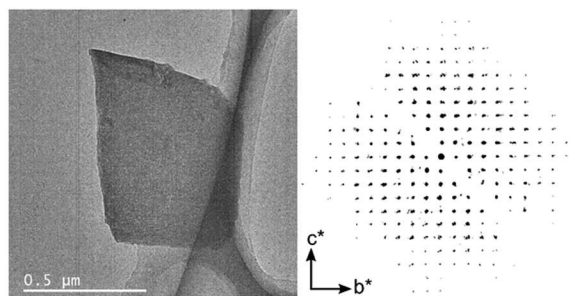


Figure 5. Transmission electron micrograph of the selected crystallite (left) and reconstructed reciprocal space of **4** using 3D ED data, as viewed along a^* (right).

antiperiplanar) can be observed in the structures of the title compounds.

All crystallographic details of the title compounds are given in Table 1.

The structures of **1** and **2** are very similar and therefore will be discussed together. The major difference lies in the inorganic building units of these MOFs. The structure of **1** incorporates an IBU in which the InO_6 octahedra are arranged in corner-sharing manner with alternating *cis*–*trans* connections. This connection mode results in zigzag chains, which are oriented along the c -axis. In the case of **2**, the IBU is formed solely by *trans*-connected corner-sharing InO_6 octahedra (Figure 7). In both frameworks, four of the six-coordinated oxygen atoms in each InO_6 octahedron are part of the coordinating carboxylate groups of FcDC^{2-} , while the corner-sharing oxygen atoms originate from hydroxide groups. Also in both frameworks, the IBUs are connected via the linker molecules FcDC^{2-} to four other chains, resulting in 1D pores. These 1D pore systems exhibit a minimum diameter of 4.0 Å for **1** and 3.6 Å for **2**, assuming a spherical guest-molecule shape (Figure 8).

In the crystal structure of **3**, the inorganic building unit is a chain of alternately *trans*–*trans*–*cis* corner-sharing InO_6 octahedra, which are arranged parallel to each other and

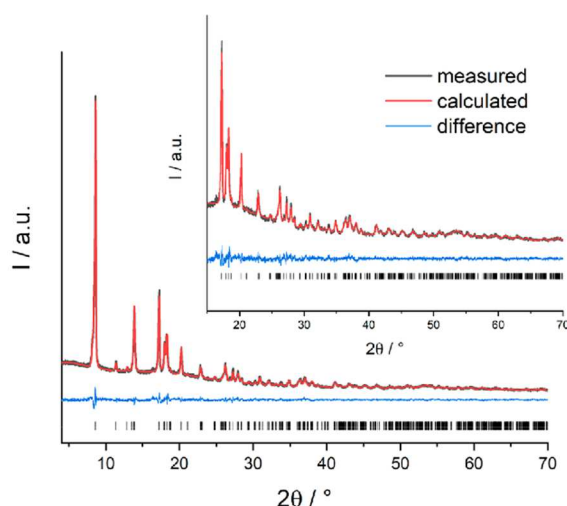


Figure 6. Final Rietveld plot of 4 with inset focussing on the higher angle region. The measured PXRD pattern is shown in black, the calculated pattern is in red, and the difference between the plots is shown in blue. The black ticks are representing the allowed reflection positions.

oriented along the *c*-axis (Figure 7). In the octahedral coordination sphere, four of the six coordinating oxygen atoms are part of the carboxylate groups of FcDC^{2-} ions, while the remaining ones are the corner-sharing hydroxide groups. Remarkably, two different conformations of FcDC^{2-} ions are observed in 3. Two chains of InO_6 octahedra are connected via one kind of FcDC^{2-} molecule (torsion angle between the carboxylate groups of $180(1)^\circ$). In addition, a second kind of

Table 1. Crystallographic Data of CAU-43 (1), In-MIL-53-FcDC_a (2), In-FcDC (3), and In-MIL-53-FcDC_b (4)

	1	2	3	4
space group	$C2/c$	$C2/m$	$Pbcn$	$P\bar{1}$
<i>a</i> /Å	15.0084(4)	20.400(4)	21.4373(7)	7.2100(5)
<i>b</i> /Å	15.5347(5)	7.2300(14)	15.3137(5)	10.979(2)
<i>c</i> /Å	13.2889(3)	13.545(3)	10.7282(4)	10.980(3)
$\alpha/^\circ$	90	90	90	77.383(19)
$\beta/^\circ$	91.393(2)	130.86(3)	90	70.665(36)
$\gamma/^\circ$	90	90	90	71.053(33)
<i>V</i> /Å ³	3097.41 (15)	1511.0(7)	3521.9(2)	769.65(32)
<i>R</i> _{wp} /%	4.69		5.12	3.57
<i>R</i> _{Bragg} / <i>R</i> _i /%	2.52	5.19	1.70	0.83
GOF/GOF	1.99	1.10	2.71	1.74

linker molecule (torsion angle of $35(1)^\circ$) coordinates to only one chain of octahedra in a terminating manner. This arrangement of linker and IBU results therefore in “dimers” of inorganic chains in a ladder type structure without accessible pores (Figure 9).

Compound 4 is isostructural to 2 but crystallizes in a different space group ($P\bar{1}$ instead of $C2/m$). The main reason for this difference in symmetry is the perfectly parallel alignment of the IBUs in 2, which results in the presence of a mirror plane. This plane is also perpendicular to the cyclopentadiene plane of the ferrocene moieties. In contrast, an offset exists between adjacent IBUs in 4, and thus the symmetry is lowered.

The combination of indium ions and the linker FcDC^{2-} thus leads to a high structural diversity under similar synthesis conditions, being in contrast to the aluminum based chemistry for this linker for which only one crystal structure has been observed up to now.⁴¹ The intrinsic flexibility of FcDC^{2-} and

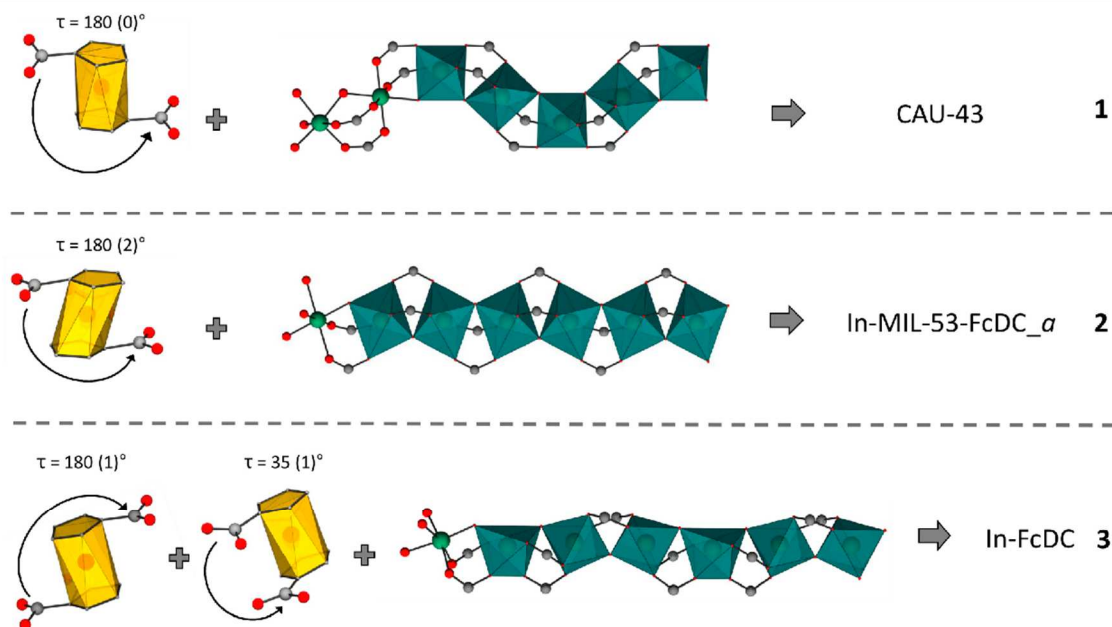


Figure 7. Representation of the different IBUs (turquoise octahedra) which are connected via different conformers of FcDC^{2-} (yellow polyhedra) in the title compounds. The angle τ is indicative of the torsion angle between the carboxylate groups. The linker and the IBU of 4 are not listed since the structure is nearly identical to 2.

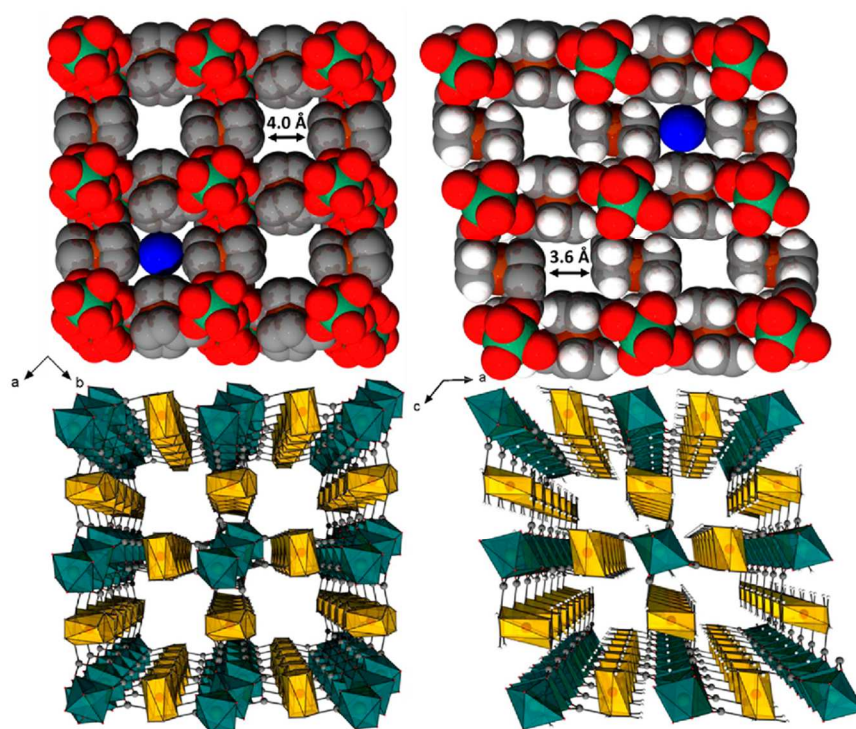


Figure 8. Representation of the two different MOFs **1** (left) and **2** (right). Atom color scheme: C (gray), O (red), In (green), Fe (brown), and H (white). The IBUs and ferrocene units are represented as turquoise octahedra and yellow polyhedra. The blue spheres represent a hypothetical guest molecule.

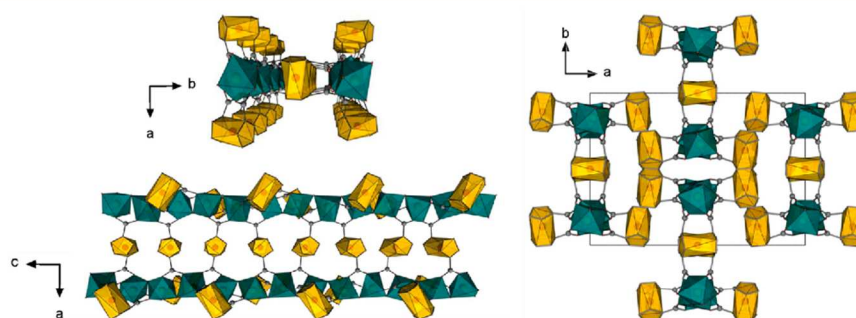


Figure 9. Representation of the structure of **3**, showing one ladder-like polymer along *c* (top left) and along *b* (bottom left) and the packing of the ladder-like units in the unit cell as seen along *c* (right). The IBUs and ferrocene units are represented as turquoise octahedra and yellow polyhedra. Atom color scheme: C (gray), O (red), In (green), Fe (brown).

larger variety of IBU types for In^{3+} are the main reasons for this structural diversity. The higher ion radius of In^{3+} and the resulting more flexible coordinative environment in comparison to Al^{3+} are the reasons for structural diversity of the IBUs.^{42,51} Remarkably, it could be demonstrated herein that the same conformations of FcDC^{2-} can lead to different structures of MOFs (CAU-43 (**1**) and In-MIL-53-FcDC_a (**2**)), and different linker conformations can further extend the structural diversity for this linker molecule. Hence, in the case of **3**, the linker FcDC^{2-} exhibits not only a connecting but also a self-modulating nature. Thus, the very same molecule serves partially as a connector and partially as a capping agent for the IBUs, forming a specific new IBU composed of *trans-trans-cis* connected InO_6 polyhedra.⁵²

Chemical and Thermal Stability. The title compounds were characterized via solvent tests and variable temperature powder X-ray diffraction (VT-PXRD) to evaluate their stability. The chemical stability of the compounds **1**, **2**, and **3** was investigated by stirring the compounds in organic solvents (e.g., ethyl acetate, acetone, ethanol etc.) and aqueous alkaline and acidic solutions ($\text{pH} = 1\text{--}13$), and their structural integrity was analyzed by PXRD measurements recorded directly after filtration (for more information see [Supporting Information Figures S23–S28](#)). The compounds **1** and **2** are chemically stable in all tested solvents excluding acetic acid. In this case, an X-ray amorphous product could be detected, which indicates the decomposition of the framework. Compound **3** shows chemical stability in the tested organic

solvents excluding dichloromethane. The title compounds are stable in all acidic and alkaline aqueous solutions in a pH range of 2–11.

Furthermore, variable temperature powder diffraction studies (VT-PXRD) were carried out. With the help of VT-PXRD studies, the thermal stability of **2** could be determined up to a decomposition temperature above 350 °C (Figure 10).

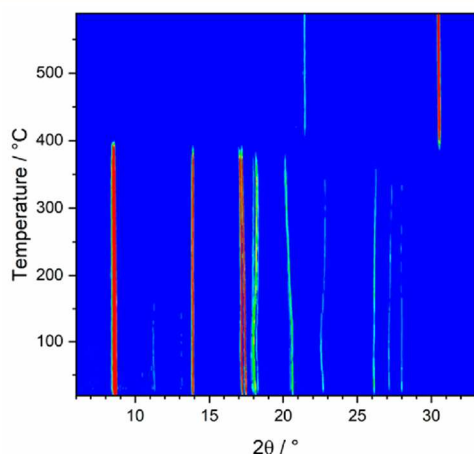


Figure 10. Results of the VT-PXRD measurement ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) of **2**. The compound **2** shows a thermal stability up to 350 °C under these conditions. The reflections above 400 °C can be assigned to In_2O_3 .⁵³

With increasing temperature, at 150 °C a slight shift of the peaks between 17.8–23° could be observed. This is due to the inherent structural flexibility of the MIL-53 framework.

In comparison, compound **1** decomposes already at 250 °C under these conditions. Above the decomposition temperature, **1** shows the remarkable phase transition to **4** (Figure 11). The higher required temperature of 250 °C for the phase transition in the VT-PXRD experiment compared to the preparation given in the experimental section (190 °C) can be explained by the applied vacuum used for the latter process. The acquired compound **4** shows a thermal stability similar to **2** and decomposes above 360 °C, which is also observed for **3** (Figure S22).

Sorption Studies. N_2 sorption experiments were carried out for the compounds **1**, **2**, and **4** to investigate their permanent porosity and to determine the specific surface areas and their micropore volumes. Therefore, N_2 sorption isotherms of the compounds were measured at 77 K (Figure 12, left). In addition, water sorption experiments for **1**, **2**, and **4** were performed at 298 K (Figure 12, right). Prior to the N_2 and H_2O sorption experiments, the samples were activated at reduced pressure (10 Pa) at a temperature of 80 °C (**1**) and 100 °C (**2**). In the case of **4**, no additional activation process was carried out after preparation of the compound.

For all three compounds, the nitrogen sorption isotherm exhibits a type 1 shape that is characteristic for microporous materials. BET evaluation results in specific surface areas of $a_{\text{BET}} = 360 \text{ m}^2/\text{g}$ (**1**), $110 \text{ m}^2/\text{g}$ (**2**), and $140 \text{ m}^2/\text{g}$ (**4**) and pore volumes of $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ (**1**), $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ (**2**), and $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ (**4**) determined at $p/p_0 = 0.5$. While the activation processes represent optimized conditions, the comparison with the calculated micropore volumes shows that only a fraction of

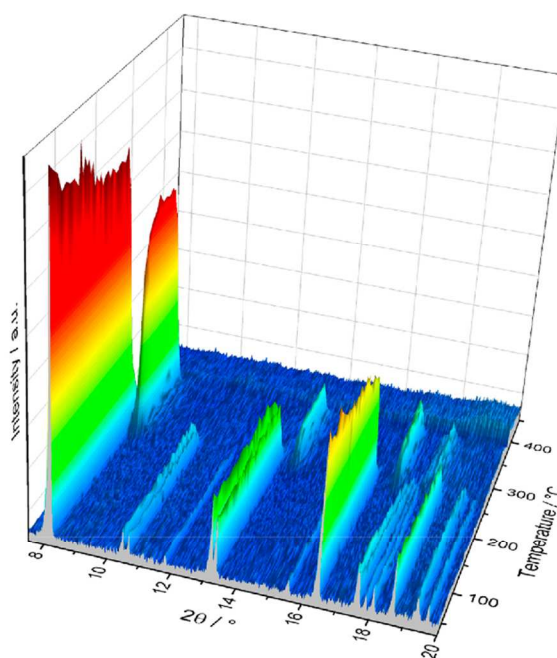


Figure 11. Results of the VT-PXRD measurement ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) of **1**. In this 3D plot, the irreversible phase transition from **1** to **4** above 250 °C and the subsequent decomposition of **4** above 360 °C is shown. The reflections above 400 °C can be assigned to In_2O_3 (see Supporting Information, Figure S21).⁵³

the porosity is accessible. The MOFs should exhibit values for V_{mic} of approximately $0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$. We attribute the difference in accessible porosity for once to the inherent flexibility of the MIL-53 frameworks (for compounds **2** and **4**) that could lead to a shrinking of the channels or to the presence of pore blocking species like residual solvent molecules or counterions for the partially oxidized linker molecules. In addition, especially for compound **4** the thermal preparation under a vacuum might also lead to the formation of X-ray amorphous byproducts.

The experimental data indicate a nearly linear uptake of water molecules for **2** and **4**. In the case of **1**, a slightly sigmoidal-shaped curve could be observed. The maximum uptakes of 105 mg/g (**1**), 84 mg/g (**2**), and 82 mg/g (**4**) were determined at p/p_0 values of 0.90, 0.92, and 0.91, respectively. PXRD measurements of the samples after the sorption measurements indicate the stability of the compounds under these conditions (Figures S37 and S38).

Redox Activity. For the classification of the employed compounds in comparison to other redox active MOFs, their qualitative redox properties were examined by cyclic voltammetry (CV). As the linker molecule is potentially redox-active and contains a Mössbauer-active element, the different compounds were characterized via EPR and Mössbauer spectroscopy, as these two methods have proven to be suitable for detecting the oxidation state of the iron center in the ferrocene unit.⁴¹

In the case of **1**, the EPR spectrum shows the presence of paramagnetic species. In comparison, the pristine linker H_2FcDC is EPR silent (Figure 13). The spectrum of **1** shows two different signals, at 1824 G (g -factor = 4.18) and a

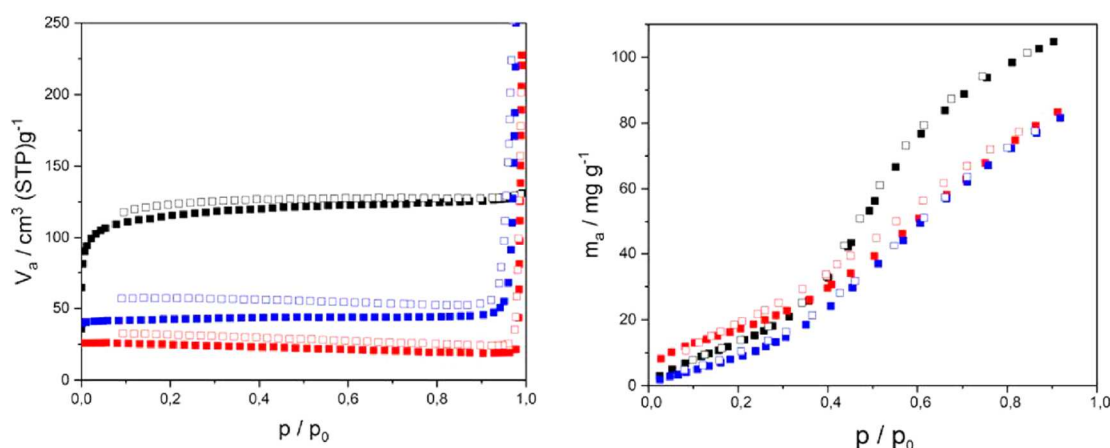


Figure 12. Left: N_2 sorption isotherms of **1** (black squares), **2** (red squares), and **4** (blue squares). Right: Water adsorption isotherms of **1** (black squares), **2** (red squares), and **3** (blue squares). The adsorption (desorption) isotherms are represented as filled (empty) symbols.

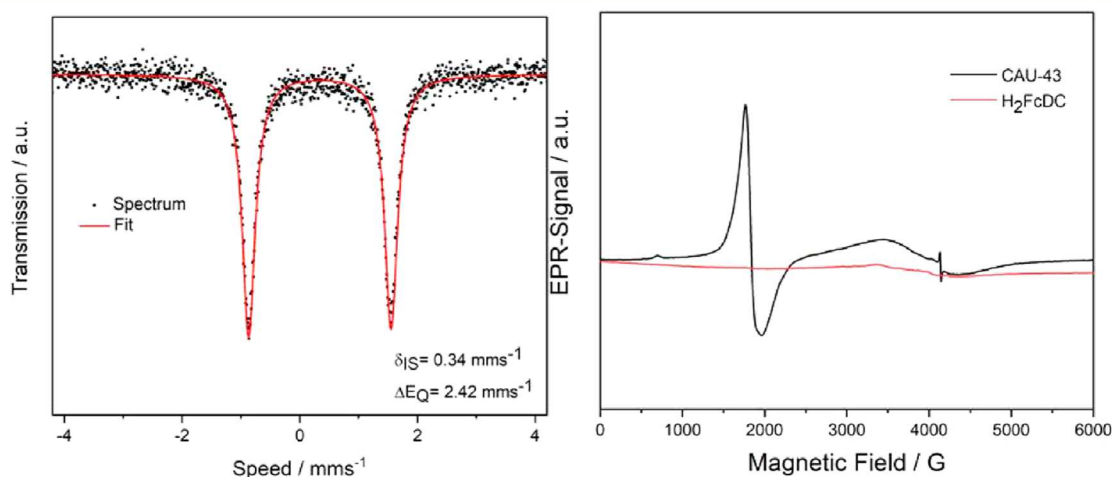


Figure 13. Left: Mössbauer spectrum of **1** (black squares) and the corresponding fit (red line). Right: EPR spectrum of **1** (black line) and of the pristine linker H_2FcDC (red line).

very small second signal at 4141 G (g -factor = 1.99). The broad signal at smaller Gauß values can be assigned to the oxidized linker molecule (ferroceniumdicarboxylate),⁵⁴ while the signal at higher Gauß values can be assigned to the presence of a negligibly small contamination with an organic radical. The g -factor of the unsubstituted ferrocenium cation in solution is given in the literature with a value of 4.35,⁵⁴ thus being in good agreement. Very small contaminations with oxidized linker and an organic radical could be also detected in the EPR spectra of **3** and **4** (see Supporting Information, Figure S40), while **2** is EPR silent. The positions of the detected EPR signals are listed in Table 2.

Furthermore, the compounds were characterized via Mössbauer spectroscopy. The Mössbauer spectrum of **1** shows a characteristic doublet with an isomeric shift of 0.34 $mm\ s^{-1}$ and a quadrupole splitting of 2.42 $mm\ s^{-1}$, which is characteristic for ferrocene and the oxidation state +2 of the iron cation.^{55,56} All spectra of the compounds show this characteristic doublet. Only in the case of **4**, small impurities of an unknown Mössbauer active species occur (for more information, see Supporting Information Figures S41–S43).

Table 2. List of Measured EPR Signals and Mössbauer Parameters of the Title Compounds

sample	EPR signal/G	Mössbauer parameter/ $mm\ s^{-1}$ ($\delta_{IS}/\Delta E_Q$)
CAU-43	1824/4141	0.34/2.42
In-MIL-53-FcDC_a		0.34/2.38
In-MIL-53-FcDC_b	1849	0.32/2.40 0.11/0.36
In-FcDC	1840/4141	0.36/2.44

The published values of the isomeric shifts of different ferrocenium salts suggest that the signal of the unknown Mössbauer active species could be attributed to the presence of oxidized linker molecules;⁵⁷ however, the low signal intensity in the EPR spectra of ferrocenium impurities rather hints at other Fe^{3+} species whose presence results from the harsh preparation conditions at 190 °C under a vacuum. This likely indicates an incomplete conversion of **1** into **4** and the formation of an X-ray amorphous byproduct.

The values of the isomeric shift and the quadrupole splitting are listed in Table 2. The results of these complementary

experiments show that the linker is predominantly present in its ferrocene form in compounds 1–3 and that the amount of ferrocenium ions is too small to be quantified by Mössbauer spectroscopy. Thus, we estimate less than 5% of the linker molecules in the samples of 1–3 are present in the oxidized form. This interpretation is also in good agreement with the UV/vis-spectra, which all show the expected transition for ferrocenedicarboxylate (see Supporting Information Figure S33–S36).

In addition, cyclic voltammetric experiments were carried out with the title compounds to investigate their redox activity. Therefore, 1, 2, 3, and 4 were deposited on gold electrodes (see Figure S44). The CV experiments were carried out using a standard three-electrode setup. In this setup, a silver rod was used as the pseudo reference electrode and a Pt rod as counter electrode. For the experiments, 0.01 M NaPF₆/acetonitrile solution was used as the electrolyte and pristine ferrocene as the benchmark, dissolved in the electrolyte. The CV cycles were measured with a scan rate of 50 mV. In the reversible redox process, the ferrocene building unit ([Fe(Cp)₂]) is oxidized to ferrocenium ([Fe(Cp)₂]⁺), which is subsequently reduced to [Fe(Cp)₂].

The CV curves of 1 coated on gold electrode (1st and 20th cycle), for the pristine gold electrode and ferrocene dissolved in the electrolyte solution are shown in Figure 14 (for the CV

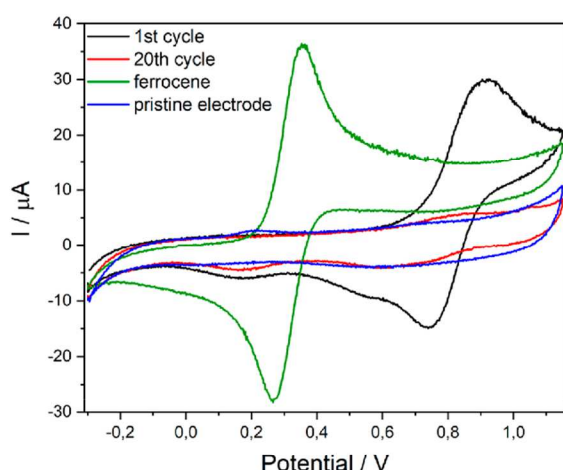


Figure 14. CV curves of 1 on a gold electrode: first cycle (black) and 20th cycle (red) using an Ag rod as a pseudo reference electrode. For comparison, the curves of the pure gold electrode (blue) and ferrocene in solution (green) are also shown.

curves of 2, 3, and 4, see Figures S47, S50, and S53). The magnitudes of the signal differ between the different MOFs, but the general tendency is identical for all compounds, and thus 1 will be discussed exemplarily. A reversible redox event could be detected (first cycle) with an oxidation wave at 0.92 V and a reduction wave at 0.73 V. This redox process can be assigned to the reversible oxidation [Fe(Cp)₂]/[Fe(Cp)₂]⁺ of FcDC^{2−}. The intensity of the oxidation and reduction waves decrease with increasing numbers of cycles. However, on the basis of PXRD data of the MOF-coated electrodes, the structure of 1 remains unaltered, although it cannot be ruled out that a small amount of MOF still decomposes (see Figures S46, S49, S52, and S55). Consequently, the decreasing

intensity of the oxidation and reduction wave could not be explained by substantial decomposition of 1. Washing the electrode with acetonitrile after the 20th cycle and reconnecting the MOF coated electrode showed an increase of the oxidation and reduction waves of FcDC^{2−} to values comparable to the first cycle. Combining these observations, we attribute this behavior to a progressive blocking of the ferrocene sites during prolonged cycling. Removal by washing likely leads to a regeneration of these sites. This also likely means that the number of sites is rather limited, which indicates that the redox process is probably only taking place on the crystallite's surface. This would be also in good agreement with a much stronger decrease in activity for the larger crystallites of 2 compared to the smaller crystallites of 1.

CONCLUSION

In summary, in this study, we present the synthesis of three new porous indium-based MOFs, CAU-43 (1), In-MIL-53-FcDC_a (2), In-MIL-53-FcDC_b (4), and one new dense CP In-FcDC (3) using 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid as a linker molecule, all with the very same composition [In(OH)FcDC]. By using a range of diffraction-techniques (SCXRD, PXRD, 3D ED), the structures of all four polymorphs could be determined. Compound 1 crystallizes in a new structure type which was previously unknown for indium-based MOFs. The structure is based on *cis-trans* chains of corner-sharing InO₆ octahedra, which are connected to four adjacent IBUs via the linker molecule FcDC^{2−}. Compounds 2 and 4 crystallize in the MIL-53 type structure but exhibit different space group symmetries and are hence isostructural to Al-MIL-53-FcDC reported previously,⁴¹ containing the well-known chains of *trans* corner-sharing InO₆ octahedra. The crystal structure of In-FcDC (3) exhibits two different FcDC^{2−} conformers. The self-modulating nature of the linker, which serves partially as a capping agent for the IBUs, leads to *trans-trans-cis* alternating chains of corner-sharing InO₆ octahedra. When heating compound 1 to a temperature above 190 °C under a vacuum, it undergoes an irreversible transition to 4, while 2 and 3 are stable up to 350 °C. Nitrogen sorption measurements showed permanent porosity for 1, 2, and 4. The linker molecule is predominantly present as ferrocenedicarboxylate, and only traces of its ferrocenium form are observed, as indicated by Mössbauer and EPR experiments. Furthermore, we showed that the redox activity of the title compounds can be assigned to the redox couple of Fc/Fc⁺ of the linker FcDC^{2−} via cyclic voltammetry experiments.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.0c01124>.

Additional experimental procedures, details on ED data and crystal structures, SEM data, thermogravimetric curves, VTPXRD data for compound 3, PXRD data for the chemical stability tests, PXRD data of the title compounds after sorption experiments and TG measurements, UV/vis spectra and IR-spectra, additional EPR and Mössbauer spectra, cyclic voltammograms, PXRD patterns and images of the electrodes (PDF)

Accession Codes

CCDC 1997421–1997424 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained

free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Helge Reinsch – Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-Universität, D-24118 Kiel, Germany; orcid.org/0000-0001-5288-1135; Email: hreinsch@ac.uni-kiel.de

Authors

Jannik Benecke – Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-Universität, D-24118 Kiel, Germany

Erik Svensson Grape – Department of Materials and Environmental Chemistry, Stockholm University, SE-106 91 Stockholm, Sweden; orcid.org/0000-0002-8956-5897

Alexander Fuß – Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-Universität, D-24118 Kiel, Germany

Stephan Wöhlbrandt – Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-Universität, D-24118 Kiel, Germany

Tobias A. Engesser – Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-Universität, D-24118 Kiel, Germany

A. Ken Inge – Department of Materials and Environmental Chemistry, Stockholm University, SE-106 91 Stockholm, Sweden; orcid.org/0000-0001-9118-1342

Norbert Stock – Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-Universität, D-24118 Kiel, Germany; orcid.org/0000-0002-0339-7352

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01124>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This project was supported by the German Science Foundation (RE 4057/1-1).

REFERENCES

- Reinsch, H. Green" Synthesis of Metal-Organic Frameworks. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 4290–4299.
- Stock, N.; Biswas, S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 933–969.
- Lu, W.; Wei, Z.; Gu, Z.-Y.; Liu, T.-F.; Park, J.; Tian, J.; Zhang, M.; Zhang, Q.; Gentle, T.; Bosch, M.; Zhou, H.-C. Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5561–5593.
- Stock, N.; Bein, T. High-throughput synthesis of phosphonate-based inorganic-organic hybrid compounds under hydrothermal conditions. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 749–752.
- Zhou, H.-C. J.; Kitagawa, S. Metal-organic frameworks (MOFs). *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5415–5418.
- Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. *Science* **2002**, 295, 469–472.
- Bauer, S.; Stock, N. MOFs – Metallorganische Gerüststrukturen. Funktionale poröse Materialien. *Chem. Unserer Zeit* **2008**, 42, 12–19.
- Valvekens, P.; Vermeortele, F.; de Vos, D. Metal-organic frameworks as catalysts: the role of metal active sites. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 1435.
- Morris, R. E.; Wheatley, P. S. Gas storage in nanoporous materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 4966–4981.
- Hinks, N. J.; McKinlay, A. C.; Xiao, B.; Wheatley, P. S.; Morris, R. E. Metal organic frameworks as NO delivery materials for biological applications. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, 129, 330–334.
- Horcajada, P.; Serre, C.; Vallet-Regí, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Férey, G. Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 5974–5978.
- Wang, L.; Han, Y.; Feng, X.; Zhou, J.; Qi, P.; Wang, B. Metal-organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 307, 361–381.
- Zhang, Y.; Riduan, S. N.; Wang, J. Redox Active Metal- and Covalent Organic Frameworks for Energy Storage: Balancing Porosity and Electrical Conductivity. *Chem. - Eur. J.* **2017**, 23, 16419–16431.
- Choi, K. M.; Jeong, H. M.; Park, J. H.; Zhang, Y.-B.; Kang, J. K.; Yaghi, O. M. Supercapacitors of nanocrystalline metal-organic frameworks. *ACS Nano* **2014**, 8, 7451–7457.
- D'Alessandro, D. M. Exploiting redox activity in metal-organic frameworks: concepts, trends and perspectives. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 8957–8971.
- Calbo, J.; Golomb, M. J.; Walsh, A. Redox-active metal-organic frameworks for energy conversion and storage. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 16571–16597.
- Brozek, C. K.; Dincă, M. Ti(3+)-, V(2+/3+)-, Cr(2+/3+)-, Mn(2+)-, and Fe(2+)-substituted MOF-5 and redox reactivity in Cr- and Fe-MOF-5. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 12886–12891.
- Dan-Hardi, M.; Serre, C.; Frot, T.; Rozes, L.; Maurin, G.; Sanchez, C.; Férey, G. A new photoactive crystalline highly porous titanium(IV) dicarboxylate. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10857–10859.
- Hendon, C. H.; Tiana, D.; Fontecave, M.; Sanchez, C.; D'arras, L.; Sassoye, C.; Rozes, L.; Mellot-Draznieks, C.; Walsh, A. Engineering the optical response of the titanium-MIL-125 metal-organic framework through ligand functionalization. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10942–10945.
- Lu, Z.; Godfrey, H. G. W.; da Silva, I.; Cheng, Y.; Savage, M.; Tuna, F.; McInnes, E. J. L.; Teat, S. J.; Gagnon, K. J.; Frogley, M. D.; Manuel, P.; Rudić, S.; Ramirez-Cuesta, A. J.; Eason, T. L.; Yang, S.; Schröder, M. Modulating supramolecular binding of carbon dioxide in a redox-active porous metal-organic framework. *Nat. Commun.* **2017**, 8, 14212.
- Leszczyński, M. K.; Kornowicz, A.; Prochowicz, D.; Justyniak, I.; Noworyta, K.; Lewiński, J. Straightforward Synthesis of Single-Crystalline and Redox-Active Cr(II)-carboxylate MOFs. *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 4803–4806.
- Lu, Z.; Godfrey, H. G. W.; da Silva, I.; Cheng, Y.; Savage, M.; Manuel, P.; Rudić, S.; Ramirez-Cuesta, A. J.; Yang, S.; Schröder, M. Direct observation of supramolecular binding of light hydrocarbons in vanadium(III) and (IV) metal-organic framework materials. *Chem. Sci.* **2018**, 9, 3401–3408.
- Bloch, E. D.; Murray, L. J.; Queen, W. L.; Chavan, S.; Maximoff, S. N.; Bigi, J. P.; Krishna, R.; Peterson, V. K.; Grandjean, F.; Long, G. J.; Smit, B.; Bordiga, S.; Brown, C. M.; Long, J. R. Selective binding of O₂ over N₂ in a redox-active metal-organic framework with open iron(II) coordination sites. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14814–14822.
- Xiao, D. J.; Oktawiec, J.; Milner, P. J.; Long, J. R. Pore Environment Effects on Catalytic Cyclohexane Oxidation in Expanded Fe₂(dobdc) Analogues. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 14371–14379.
- Mulfort, K. L.; Hupp, J. T. Chemical reduction of metal-organic framework materials as a method to enhance gas uptake and binding. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9604–9605.
- Wade, C. R.; Li, M.; Dincă, M. Facile deposition of multicolored electrochromic metal-organic framework thin films. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 13377–13381.
- Rhauderwiek, T.; Heidenreich, N.; Reinsch, H.; Øien-Ødegaard, S.; Lomachenko, K. A.; Rütt, U.; Soldatov, A. V.; Lillerud, K. P.; Stock, N. Co-Ligand Dependent Formation and

Phase Transformation of Four Porphyrin-Based Cerium Metal–Organic Frameworks. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 3462–3474.

(28) Rhauderwiek, T.; Zhao, H.; Hirschle, P.; Döblinger, M.; Bueken, B.; Reinsch, H.; de Vos, D.; Wuttke, S.; Kolb, U.; Stock, N. Highly stable and porous porphyrin-based zirconium and hafnium phosphonates - electron crystallography as an important tool for structure elucidation. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5467–5478.

(29) Narayan, T. C.; Miyakai, T.; Seki, S.; Dincă, M. High charge mobility in a tetrathiafulvalene-based microporous metal-organic framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12932–12935.

(30) Park, S. S.; Hontz, E. R.; Sun, L.; Hendon, C. H.; Walsh, A.; van Voorhis, T.; Dincă, M. Cation-dependent intrinsic electrical conductivity in isostructural tetrathiafulvalene-based microporous metal-organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1774–1777.

(31) Cozzolino, A. F.; Brozek, C. K.; Palmer, R. D.; Yano, J.; Li, M.; Dincă, M. Ligand redox non-innocence in the stoichiometric oxidation of Mn(2,5-dioxidoterephthalate) (Mn-MOF-74). *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3334–3337.

(32) DeGayner, J. A.; Jeon, I.-R.; Sun, L.; Dincă, M.; Harris, T. D. 2D Conductive Iron-Quinoid Magnets Ordering up to T_c = 105 K via Heterogenous Redox. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4175–4184.

(33) Astruc, D. Why is Ferrocene so Exceptional? *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 6–29.

(34) Chandrasekhar, V.; Metre, R. K. Bismuth-ferrocene carboxylates: synthesis and structure. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 11684–11691.

(35) Dong, G.; Bing-guang, Z.; Chun-ying, D.; Xin, C.; Qing-jin, M. A novel ferrocene–barium sandwich sheet-shaped coordination polymer and its solid-state electrochemistry. *Dalton Trans.* **2003**, 282–284.

(36) Dong, G.; Hong, M.; Chun-ying, D.; Feng, L.; Qing-jin, M. Novel ferrocene-based mixed-metal coordination polymers. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2593–2594.

(37) Dong, G.; Yu-Ting, L.; Chun-ying, D.; Hong, M.; Qing-jin, M. Heterodimetallic compounds assembled from ferrocenedicarboxylate and ferrocenecarboxylate ligands. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2519–2530.

(38) Rajak, R.; Saraf, M.; Mohammad, A.; Mobin, S. M. Design and construction of a ferrocene based inclined polycatenated Co-MOF for supercapacitor and dye adsorption applications. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 17998–18011.

(39) Ospina-Castro, M. L.; Reiber, A.; Jorge, G.; Ávila, E. E.; Briceño, A. Novel 3-D interpenetrated metal–organometallic networks based on self-assembled Zn(II)/Cu(II) from 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid and 4,4'-bipyridine. *CrystEngComm* **2017**, *19*, 758–761.

(40) Deng, Z.; Yu, H.; Wang, L.; Liu, J.; Shea, K. J. Ferrocene-based metal–organic framework nanosheets loaded with palladium as a super-high active hydrogenation catalyst. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 15975–15980.

(41) Benecke, J.; Mangelsen, S.; Engesser, T. A.; Weyrich, T.; Junge, J.; Stock, N.; Reinsch, H. A porous and redox active ferrocenedicarboxylic acid based aluminium MOF with a MIL-53 architecture. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 16737–16743.

(42) Kaskel, S., Ed. *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, 2016.

(43) Loiseau, T.; Volkringer, C.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Férey, G. Crystal chemistry of aluminium carboxylates: From molecular species towards porous infinite three-dimensional networks. *C. R. Chim.* **2015**, *18*, 1350–1369.

(44) Cichocka, M. O.; Ångström, J.; Wang, B.; Zou, X.; Smeets, S. High-throughput continuous rotation electron diffraction data acquisition via software automation. *J. Appl. Crystallogr.* **2018**, *51*, 1652–1661.

(45) *Topas Academics 4.2*; Coelho Software: Brisbane, 2007.

(46) Altomare, A.; Camalli, M.; Cuocci, C.; Giacovazzo, C.; Moliterni, A.; Rizzi, R. EXPO2009: structure solution by powder data in direct and reciprocal space. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 1197–1202.

(47) *Materials Studio*, Version 5.0; Accelrys Inc: San Diego, 2009.

(48) Sheldrick, G. M. SHELXT - integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.

(49) Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.

(50) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.

(51) Shannon, R. D.; Prewitt, C. T. Revised values of effective ionic radii. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1970**, *26*, 1046–1048.

(52) McGuire, C. V.; Forgan, R. S. The surface chemistry of metal-organic frameworks. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5199–5217.

(53) Marezio, M. Refinement of the crystal structure of In₂O₃ at two wavelengths. *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 723–728.

(54) Prins, R. Electronic structure of the ferricenium cation. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 603–620.

(55) Schwerdtfeger, P.; Söhnel, T.; Pernpointner, M.; Laerdahl, J. K.; Wagner, F. E. Comparison of ab initio and density functional calculations of electric field gradients: The ⁵⁷Fe nuclear quadrupole moment from Mössbauer data. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 5913–5924.

(56) Reiners, M.; Baabe, D.; Schweyen, P.; Freytag, M.; Jones, P. G.; Walter, M. D. Teaching Ferrocenium How to Relax: A Systematic Study on Spin-Lattice Relaxation Processes in tert-Butyl-Substituted Ferrocenium Derivatives. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 388–400.

(57) Abraham, M.; Klauß, H.-H.; Wagener, W.; Litterst, F. J.; Hofmann, A.; Herberhold, M. Fast paramagnetic relaxation in Mössbauer spectra of ferrocenium salts. *Hyperfine Interact.* **1999**, *120/121*, 253–256.

4.4.3 Observation of three different linker conformers in a scandium ferrocenedicarboxylate coordination polymer

Der vorliegende Artikel wurde im August 2020 in der Fachzeitschrift *CrystEngComm*, RSC publiziert. Der Wiederabdruck erfolgte mit freundlicher Genehmigung der RSC. Reprinted with permission from Jannik Benecke, Erik Svensson Grape, Tobias A. Engesser, Andrew Ken Inge und Helge Reinsch, *CrystEngComm*, **2020**, 22, 5569-5572, DOI: 10.1039/d0ce00986e. Copyright 2020 The Royal Society of Chemistry.

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/CE/D0CE00986E#!divAbstract>

Mithilfe einer CSD-Recherche konnte nachgewiesen werden, dass bis zum Zeitpunkt dieses Artikels lediglich zwei dichte FcDC^{2-} basierte 3D-Koordinationspolymere und die MOFs Al- bzw. In-MIL-53-FcDC und CAU-43 publiziert wurden.¹⁷⁶ In all diesen dreidimensionalen Strukturen konnte ausschließlich das antiperiplanare Rotationskonformer des Linkers FcDC^{2-} ($\tau = 180^\circ$) nachgewiesen werden.^{192,193}

In dem vorliegenden Artikel konnte das erste 3D-Koordinationspolymer CAU-50 ($[\text{Sc}_2(\text{FeC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4)_3]$) hergestellt werden, in dessen Kristallstruktur drei verschiedene Rotationskonformere von FcDC^{2-} nachgewiesen werden konnten. Die Bildung von CAU-50 wurde bei der Reaktion von Scandium(III)nitrat und 1,1'-Ferrocendicarbonsäure (molares Verhältnis 1:1) unter Verwendung eines Lösungsmittelgemisches aus Wasser und DMF (1:1-Gemisch) bei einer Reaktionstemperatur von 95°C und einer Reaktionszeit von 1.5 Stunden beobachtet.

Die Kristallstruktur von CAU-50 konnte durch Elektronen- und Röntgenpulverbeugung bestimmt werden. Basierend auf den Elektronenbeugungsdaten konnte eine orthorhombische Elementarzelle extrahiert und die Struktur durch direkte Methoden gelöst werden. Das erhaltene Strukturmodell konnte mit Kraftfeldberechnungen optimiert und anschließend anhand von Pulverbeugungsdaten mittels Rietveld-Methode verfeinert werden.

Die Kristallstruktur von CAU-50 enthält zwei kristallografisch unabhängige ScO_6 -Oktaeder, bei denen die sechs Sauerstoffatome von sechs verschiedenen Carboxylatgruppen stammen. Durch die Koordination des jeweils zweiten Sauerstoffatoms jeder Carboxylatgruppe von FcDC^{2-} entsteht an benachbarten Sc^{3+} -Ionen eine unendlich lange Kette aus COO^- -verbrückten ScO_6 -Oktaedern als IBU. In der Kristallstruktur von CAU-50 werden drei kristallografisch unabhängige FcDC^{2-} -Ionen beobachtet, wobei alle drei unterschiedliche Rotationskonformere (antiperiplanare-, antiklinale ekliptische- und synklinal gestaffelte Rotationskonformer) des Metallocen-basierten Linkers darstellen. Hierbei dient das antiperiplanare ($\tau = 177^\circ$) bzw. das antiklinale ekliptische Konformer ($\tau = 136^\circ$) als Konnektor zwischen den IBUs, sodass jeweils eine Kette zu vier weiteren Ketten verknüpft wird. Das synklinal gestaffelte Rotationskonformer ($\tau = 44^\circ$) dient in der Struktur als terminierende Einheit und koordiniert somit mit

beiden Carboxylatgruppen an eine IBU. Dieses Konformer von FcDC^{2-} kann somit als selbstmodulierende Einheit in der Struktur aufgefasst werden.

Mithilfe cyclovoltammetrischer Messungen konnte ein reversibler Redoxprozess von CAU-50 bei 0.82 V (oxidatives Signal) und 0.68 V (reduktives Signal) nachgewiesen werden, welche auf die Oxidation des Linkers zum Ferrocenium-Ions und die anschließende Reduktion zur Ferroceneinheit zurückgeführt werden konnte.



Cite this: *CrystEngComm*, 2020, 22, 5569

Received 8th July 2020,
Accepted 12th August 2020

DOI: 10.1039/d0ce00986e

rsc.li/crystengcomm

Observation of three different linker conformers in a scandium ferrocenedicarboxylate coordination polymer†

Jannik Benecke,^a Erik Svensson Grape,^b Tobias A. Engesser,^a
A. Ken Inge^b and Helge Reinsch^b  ^{*,a}

Electron and powder diffraction were combined to elucidate the structure of the new coordination polymer $[\text{Sc}_2(\text{FcDC})_3]$ based on 1,1'-ferrocenedicarboxylate (FcDC^{2-}), denoted as CAU-50. Remarkably, three different conformers of the very same linker molecule are observed, two of which serve as connectors for the scandium cations while one conformer acts as capping agent.

Three dimensional coordination polymers (CPs) – in case of potential porosity denoted as metal–organic frameworks (MOFs) – are an intensely investigated substance class in the area of solid state chemistry,¹ particularly due to potential applications in fields such as gas storage,² catalysis,³ sensing⁴ or energy storage,⁵ and not at least for their vast structural diversity.⁶ This diversity of CPs or MOFs originates in their modular structure, where organic linker molecules (e.g. polycarboxylates) and inorganic building units (IBUs), consisting of isolated metal ions or metal oxygen clusters, are assembled into frameworks.⁷ The building blocks (linker or IBU) can be in principle replaced by topologically equivalent analogues e.g. the well-known linker terephthalate (BDC^{2-})⁸ can be replaced by an intrinsically flexible analogue like *trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylate (CDC^{2-})^{9,10} or adipate ions (ADP^{2-}).¹¹ A fundamental difference between the rigid linker (BDC^{2-} , sp^2 -hybridised carbon atoms) and the flexible linker (CDC^{2-} or ADP^{2-} , sp^3 -hybridised carbon atoms) lies in the accessibility of different conformations for the latter congeners.^{10,11} Another intrinsically flexible linker is the 1,1'-ferrocenedicarboxylate ion (FcDC^{2-}) from the family of sandwich complexes. CPs built up by FcDC^{2-} have attracted attention due to their electrochemical properties and structural variety, which also originates from the

conformational flexibility of the ferrocene building unit (Fig. 1).^{12,13} This conformational flexibility is based on the small rotational energy barrier of the molecule (only 4 kJ mol⁻¹ for pure ferrocene). The torsion angle of 1,1'-disubstituted ferrocene derivatives like FcDC^{2-} is defined between $\text{C}_1\text{--Cp}_1\text{--Cp}_2\text{--C}_2$, where C_1 and C_2 are the substituents and Cp_1 and Cp_2 are the centroids of the cyclopentadienide (Cp^-) rings (see Fig. 1).¹² To date several coordination polymers, mostly 1D-¹⁴ and 2D-CPs^{15,16} are known containing the linker FcDC^{2-} and different conformations of FcDC^{2-} were observed. For example, Chandrasekhar *et al.* presented the structural diversity of 1D- and 2D-CPs also resulting from the conformational flexibility of the ferrocene moiety,¹⁶ which can be present in the idealised conformations shown in Fig. 1.

A CSD¹⁷ search revealed that only two FcDC^{2-} based dense 3D-CPs are known to date, which are, however, formed by interweaving 3D-structures, with 4,4'-bipyridine as an additional co-linker.¹⁸ Furthermore three porous MOFs denoted as Al-, and In-MIL-53-FcDC and CAU-43 with the

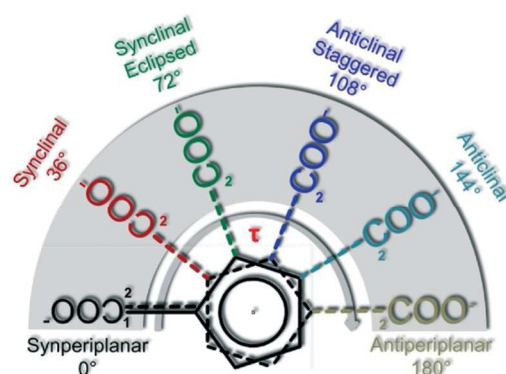


Fig. 1 Schematic representation of the different possible FcDC^{2-} conformations represented by τ as torsion angle between the two planes $\text{C}_1\text{--Cp}_1\text{--Cp}_2$ and $\text{Cp}_1\text{--Cp}_2\text{--C}_2$ of the linker molecule.

^a Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-Universität, Max-Eyth Straße 2, D-24118 Kiel, Germany. E-mail: hreinsch@ac.uni-kiel.de

^b Department of Materials and Environmental Chemistry, Stockholm University, SE-106 91 Stockholm, Sweden

† Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC 2014713. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/d0ce00986e

chemical composition $[M(OH)(FcDC)]$ ($M^{3+} = Al^{3+}$ and In^{3+}) were published recently.^{19,20} Very remarkably in all these five 3D frameworks only one conformation (antiperiplanar, $\tau = 180^\circ$) of $FcDC^{2-}$ was observed. Herein we present the first three-dimensional CP denoted as CAU-50 $[Sc_2(FeC_{12}H_8O_4)_3]$ in which three different conformers of $FcDC^{2-}$ are observed.

The new coordination polymer, denoted as CAU-50 (CAU stands for Christian-Albrechts University) was obtained by reacting $Sc(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ and H_2FcDC in a 1:1 mixture of water and DMF at 95 °C for 90 min. After filtration and washing the composition of CAU-50 was determined to be $Sc_2(FcDC)_3$ based on elemental analysis, EDX spectroscopy and thermogravimetry, with only minor impurities of residual solvent molecules (see ESI† for details). Since no macroscopic single crystals could be obtained, the structure of CAU-50 was determined using a combination of three-dimensional electron diffraction (ED) and powder X-ray diffraction. Based on the 3D ED data, an orthorhombic unit cell ($a = 18.05 \text{ \AA}$, $b = 15.90 \text{ \AA}$, $c = 13.54 \text{ \AA}$) was extracted and the structure was solved by direct methods. Subsequently this initial model was improved by force-field calculations and refined by Rietveld methods (Fig. 2, for more information see ESI†). CCDC-2014713 contains the supplementary crystallographic data for this paper.

The inorganic building unit of CAU-50 is based on two crystallographically independent ScO_6 octahedra in which six oxygen atoms from six different carboxylate groups coordinate to the metal centre. Since the respective second oxygen atom of each carboxylate group coordinates to an adjacent scandium atom, infinite chains of bridged ScO_6 octahedra are formed (Fig. 3, top). This inorganic motif is typical for scandium carboxylates and well known from scandium MOFs such as $Sc_2(BDC)_3$ and its functionalised analogues.²¹ However, the organic building units of $FcDC^{2-}$ molecules form three crystallographically independent ligands for these chains, which all exhibit different conformations (Fig. 3, bottom).

While the torsion angles do not show the idealised values as presented in Fig. 1, they can be considered to approximate the antiperiplanar ($177.1(2)^\circ$), anticlinal ($136.1(3)^\circ$) and synclinal ($44.2(4)^\circ$) conformations.

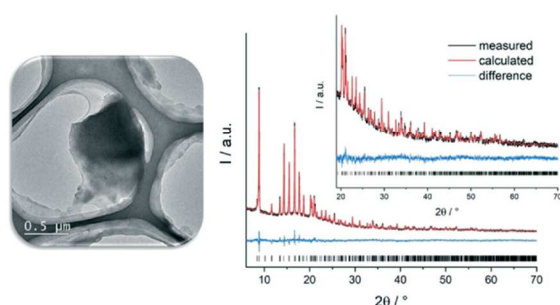


Fig. 2 Left: TEM micrograph of one analysed crystal of CAU-50; scale bar 0.5 μm . Right: Final Rietveld plot for CAU-50 (for a larger image see ESI†).

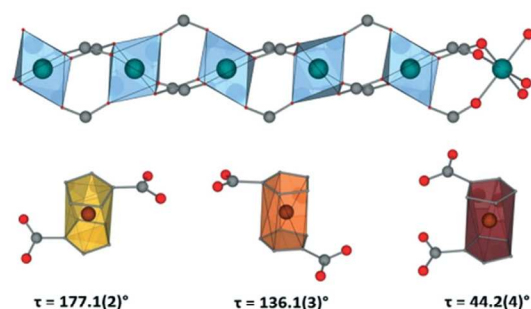


Fig. 3 Top: Inorganic building unit of chains of carboxylate bridged ScO_6 octahedra in CAU-50. Bottom: The three different linker conformers with respective torsion angle represented in different shades of the polyhedra: yellow (antiperiplanar), orange (anticlinal) and red (synclinal).

The antiperiplanar and anticlinal conformers serve as connectors between the IBUs. In this manner, each chain is connected to four adjacent chains. In contrast, the synclinal conformer serves as capping moiety to the IBUs and thus can be considered a modulating reagent (Fig. 4).

A similar versatility for the role of the $FcDC^{2-}$ linker molecule (*i.e.* connecting or modulating) was recently observed for a series of indium carboxylates, but not within the very same structure.²⁰ In addition, the occurrence of three different ligand conformers in a homoleptic coordination polymer like CAU-50 is – to the best of our knowledge – extremely rare. Further structural details can be found in the ESI†. Compared to the preparation procedure for the previously reported 3D-coordination polymers and MOFs, there is hardly any clear influence of the synthesis conditions on the number of linker conformations in the respective framework. Therefore, the strongest trigger for this observation seems to be the specific coordination chemistry of the scandium cation.

While the view along the a axis in Fig. 4 suggests the presence of channels, there, in fact, exist no cavities in the framework, especially considering a model that also takes the hydrogen atoms of the linker molecules into account. This is also confirmed by physisorption experiments for nitrogen and water that do not show any considerable uptake (see ESI†). The thermogravimetric data indicates a stability of CAU-50 under air up to approximately 250 °C. The temperature dependent PXRD experiment, however, shows a higher stability due to the confinement of the sample inside a capillary. No structural flexibility can be observed throughout the heating process. Both the UV/vis-spectrum and the Mössbauer spectrum of CAU-50 confirm that the linker persists as a ferrocene moiety and that only traces of ferrocenium ions as oxidation products can be observed in the EPR spectrum (*cf.* ferrocenium ion, singlet at $\delta_{IS} \approx 0.43 \text{ mms}^{-1}$, RT)²² (Fig. 5).

With the help of cyclic voltammetry, a reversible redox process of the ferrocene unit ($[Fe(Cp)_2]$) to ferrocenium ions ($[Fe(Cp)_2]^+$) and the subsequent reduction inside the

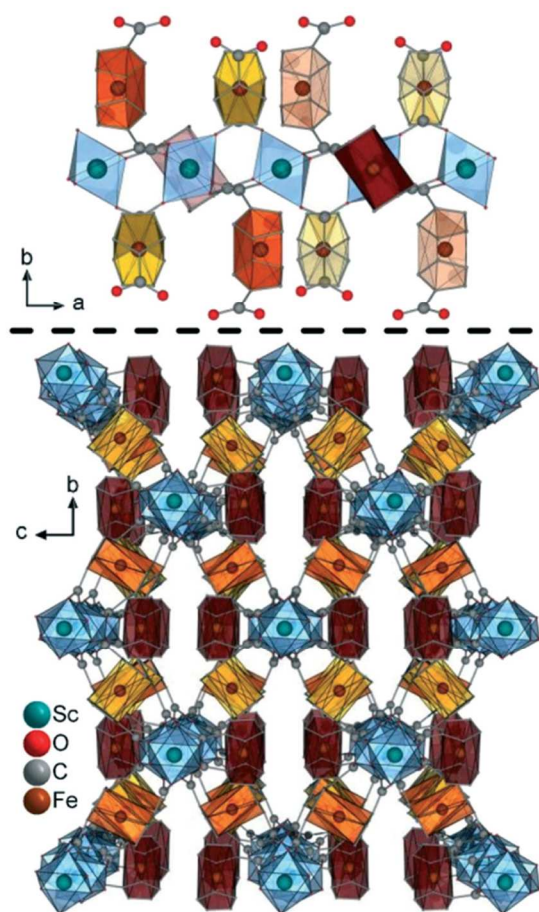


Fig. 4 One chain of ScO_6 octahedra with coordinating linker molecules as seen along the c -axis (top) and the structure of CAU-50 as seen along the a -axis (bottom). ScO_6 octahedra in blue, ferrocene units as orange polyhedra with conformer dependent shade (see Fig. 3). The saturated polyhedra in the top image represent molecules in front of the chains while the pale polyhedra represent molecules "behind" the IBU.

framework could be detected at 0.82 V (oxidation wave) and 0.68 V (reduction wave) (see ESI†, Fig. S18–S20). Similar to the previously studied Al- and In-based frameworks, the signal intensity decreases upon cycling but can be regenerated by washing of the electrode. In addition, no decomposition of the compound was observed in the PXRD pattern.

Conclusions

A combination of 3D ED and PXRD was used to elucidate the structure of the new coordination polymer CAU-50 with composition $[\text{Sc}_2(\text{FcDC})_3]$ based on 1,1'-ferrocendicarboxylate as linker molecule. The linker exhibits three different conformers in this framework, two of which serve as connectors to the IBUs while one conformer acts as capping

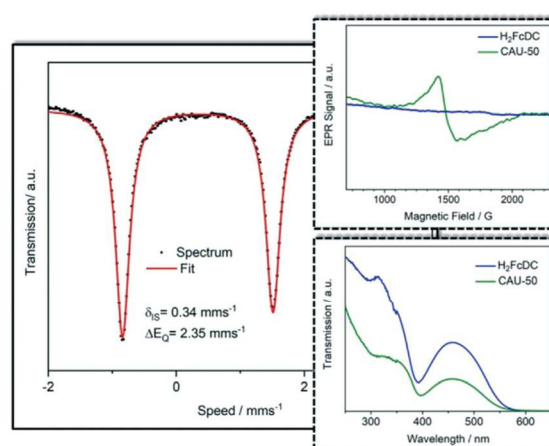


Fig. 5 Left: Mössbauer spectrum of CAU-50 (black squares) and the corresponding fit (red line). The spectrum shows a characteristic doublet ($\delta_{\text{IS}} = 0.34 \text{ mm s}^{-1}$ and $\Delta E_{\text{Q}} = 2.35 \text{ mm s}^{-1}$) for the ferrocene moiety.²³ Right bottom: The comparison of the UV/VIS-spectra of H_2FcDC (blue) and CAU-50 (green) shows the absorption bands of the electronic transitions of the ferrocene complex.²⁴ Right top: The EPR spectrum of CAU-50 (green) shows a signal at 1480 G (g -factor = 4.20) which is assigned to trace impurities of the oxidized linker molecule (ferroceniumdicarboxylate).²⁵ For further details of this data, see ESI† (Fig. S10–S12).

agent. We assume that the often overlooked conformational flexibility of linker molecules like H_2FcDC could strongly expand the structural diversity of coordination polymers and MOFs. Moreover this report further extends the number of 3D frameworks based on the redox-active FcDC^{2-} which could lead to future developments of devices requiring such properties like sensors or catalysts.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

This project was supported by the German Science Foundation (RE 4057/1-1). Norbert Stock is acknowledged for the helpful discussions.

References

- 1 S. Kitagawa, R. Kitaura and S.-i. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 2334–2375.
- 2 R. E. Morris and P. S. Wheatley, *Angew. Chem.*, 2008, **120**, 5044–5059.
- 3 P. Valvekens, F. Vermoortele and D. de Vos, *Catal. Sci. Technol.*, 2013, **3**, 1435.
- 4 I. Stassen, N. Burtch, A. Talin, P. Falcato, M. Allendorf and R. Ameloot, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 3185–3241.
- 5 (a) D. M. D'Alessandro, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 8957–8971; (b) L. Wang, Y. Han, X. Feng, J. Zhou, P. Qi and B. Wang, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **307**, 361–381.

- 6 (a) N. Stock and S. Biswas, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 933–969; (b) H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2013, **341**, 1230444.
- 7 S. Bauer and N. Stock, *Chem. Unserer Zeit*, 2008, **42**, 12–19.
- 8 W. Lu, Z. Wei, Z.-Y. Gu, T.-F. Liu, J. Park, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle, M. Bosch and H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5561–5593.
- 9 (a) B. Bueken, F. Vermoortele, D. E. P. Vanpoucke, H. Reinsch, C.-C. Tsou, P. Valvickens, T. de Baerdemaeker, R. Ameloot, C. E. A. Kirschhock, V. van Speybroeck, J. M. Mayer and D. de Vos, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 13912–13917; (b) F. Niekel, M. Ackermann, P. Guerrier, A. Rothkirch and N. Stock, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 8699–8705.
- 10 H. Reinsch, J. Benecke, M. Etter, N. Heidenreich and N. Stock, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 1397–1405.
- 11 H. Reinsch, R. S. Pillai, R. Siegel, J. Senker, A. Lieb, G. Maurin and N. Stock, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 4179–4186.
- 12 R. Horikoshi and T. Mochida, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, **2010**, 5355–5371.
- 13 D. Astruc, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, **2017**, 6–29.
- 14 (a) V. Chandrasekhar and R. K. Metre, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 11684–11691; (b) G. Dong, M. Hong, D. Chun-ying, L. Feng and M. Qing-jin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 2593–2594.
- 15 (a) K. Hirai, H. Uehara, S. Kitagawa and S. Furukawa, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 3924–3927; (b) X.-D. Du, W. Zheng, X.-H. Yi, J.-P. Zhao, P. Wang and C.-C. Wang, *CrystEngComm*, 2018, **20**, 2608–2616; (c) X. Meng, G. Li, H. Hou, H. Han, Y. Fan, Y. Zhu and C. Du, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **679**, 153–161; (d) R. Rajak, M. Saraf, A. Mohammad and S. M. Mobin, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 17998–18011.
- 16 V. Chandrasekhar and R. Thirumoorathi, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 2684–2691.
- 17 F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 2002, **58**, 380–388.
- 18 M. L. Ospina-Castro, A. Reiber, G. Jorge, E. E. Ávila and A. Briceño, *CrystEngComm*, 2017, **19**, 758–761.
- 19 J. Benecke, S. Mangelsen, T. A. Engesser, T. Weyrich, J. Junge, N. Stock and H. Reinsch, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 16737–16743.
- 20 J. Benecke, E. S. Grape, A. Fuss, S. Wohlbrandt, T. A. Engesser, A. K. Inge, N. Stock and H. Reinsch, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 9969–9978.
- 21 M. O. Barsukova, S. A. Sapchenko, D. N. Dybtsev and V. P. Fedin, *Russ. Chem. Rev.*, 2018, **87**, 1139–1167.
- 22 R. A. Stukan, S. P. Gubin, A. N. Nesmeyanov, V. I. Gol’danskii and E. F. Makarov, *Theor. Exp. Chem.*, 1966, **2**, 581–584.
- 23 (a) M. Reiners, D. Baabe, P. Schweyen, M. Freytag, P. G. Jones and M. D. Walter, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, **2017**, 388–400; (b) P. Schwerdtfeger, T. Söhnle, M. Pernpointner, J. K. Laerdahl and F. E. Wagner, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 5913–5924.
- 24 (a) M.-M. Rohmer, A. Veillard and M. H. Wood, *Chem. Phys. Lett.*, 1974, **29**, 466–468; (b) H. B. Gray, Y. S. Sohn and N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3603–3612.
- 25 R. Prins, *Mol. Phys.*, 1970, **19**, 603–620.

4.4.4 A flexible and porous ferrocene based gallium MOF with MIL-53 architecture.

Der vorliegende Artikel wurde im Februar 2021 in der Fachzeitschrift EurJIC, Wiley publiziert. Der Wiederabdruck erfolgte mit freundlicher Genehmigung von Wiley. Reprinted with permission from Jannik Benecke, Alexander Fuß, Tobias A. Engesser, Norbert Stock und Helge Reinsch, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, 713-719, DOI: 10.1002/ejic.202001085. Copyright 2021 Wiley.

<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejic.202001085>

Eine zentrale Eigenschaft des MIL-53-Strukturtyps stellt das „Breathing“-Verhalten dar. In Abhängigkeit eines externen Stimulus, z.B. Temperatur, Druck oder Adsorption von Gastmolekülen, unterläuft das Gerüst von Al-MIL-53-BDC eine vollständig reversible Strukturänderung, welche mit einer Änderung der Gitterparameter einhergeht.⁷³ Der Mechanismus des „Breathing“-Effektes ist im Falle von Al-MIL-53-BDC und vielen anderen Verbindungen, die in diesem Strukturtyp kristallisieren, auf den sogenannten „Knee-Gap“-Mechanismus zurückzuführen.⁷³ Dabei ist der strukturell flexible Bereich die Rotation um die Achse, welche durch die beiden Sauerstoffatome der koordinierenden Carboxylatgruppen relativ zu der M-O-O-M-Ebene der IBU liegt.⁷³ Im Falle von Al- bzw. In-MIL-53-FcDC konnte keine strukturelle Flexibilität nachgewiesen werden.^{192,193}

Im dem vorliegenden Artikel konnte der erste strukturell flexible MOF auf Basis von FcDC²⁻-Ionen hergestellt und auf seine Eigenschaften hin untersucht werden. Der MOF Ga-MIL-53-FcDC [Ga(OH)(FeC₁₂H₈O₄)] stellt ein isostrukturelles Analoga zu den Aluminium- und Indium-basierten MOFs dar, wobei ausschließlich bei dem Gallium-basierten MOF strukturelle Flexibilität nachgewiesen werden konnte. Die Struktur konnte mithilfe der Rietveld-Methode gegen Pulverbeugungsdaten verfeinert werden. Für das benötigte Strukturmodell diente hier die Struktur der Aluminium-basierten Verbindung.

Die Bildung von Ga-MIL-53-FcDC konnte bei der Reaktion von Galliumnitrat und 1,1'-Ferrocendicarbonsäure unter Verwendung eines Lösungsmittelgemisches aus Wasser und DMF (1:1-Gemisch) bei einer Reaktionstemperatur von 95°C und einer Reaktionszeit von 1.5 Stunden unter Einsatz des Modulators Essigsäure beobachtet werden.

Die permanente Porosität der Verbindung konnte durch N₂-Sorptionsmessungen nachgewiesen und eine spezifische Oberfläche von 270 m²/g (BET-Modell) ermittelt werden. Die permanente Porosität wurde in diesem Fall ausgenutzt, um die sterisch anspruchsvolle Adsorptive (Iod und Pyrazin) in die Poren der Verbindungen einzulagern und so eine strukturelle Änderung des Gerüsts zu induzieren. Die quantitative Beladung der MOFs konnte durch thermogravimetrische Messungen bzw. Elementaranalysen auf Werte von 0.4 - 0.5 (Iod) und 0.5 - 0.6 (Pyrazin) Moleküle pro Formeleinheit ermittelt werden.

Die mittels der Rietveld-Methode verfeinerten Strukturen der mit Iod und Pyrazin beladenen Verbindungen halfen dabei die flexiblen Bereiche des Gerüsts zu identifizieren. Die Torsion der GaO_6 -Oktaeder in der IBU und die Torsion der Carboxylatgruppen relativ zum aromatischen Ring von FcDC^{2-} , führen zu gekippten Ferroceneinheiten und somit zu einer Quadratur der Kanäle.

Der qualitative Nachweis der Gastmoleküle konnte durch schwingungsspektroskopische Messungen (Pyrazin (IR-Spektroskopie) und Iod (Raman-Spektroskopie)) nachgewiesen werden. Im Raman-Spektrum von $\text{I}_2@ \text{Ga-MIL-53-FcDC}$ konnten Schwingungsbanden von zwei Iodspezies (Triiodid und isolierte I_2 Moleküle) beobachtet werden. Die Intensität der Signale legte nahe, dass Triiodid-Ionen nur in Spuren enthalten sind, was außerdem durch die Verfeinerungsdaten bestätigt wurde.

A Flexible and Porous Ferrocene-Based Gallium MOF with MIL-53 Architecture

Jannik Benecke,^[a] Alexander Fuß,^[a] Tobias A. Engesser,^[a] Norbert Stock,^[a] and Helge Reinsch^{*[a]}

A new gallium based metal-organic framework, denoted as Ga-MIL-53-FcDC, with the chemical formula $[\text{Ga}(\text{OH})(\text{FcC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4)]$ was synthesized using the ferrocene containing linker molecule 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid (H_2FcDC , $\text{FcC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$). The porous nature of the compound could be confirmed by nitrogen sorption and a specific surface area of $270 \text{ m}^2/\text{g}$ was determined. The persistence of the ferrocene complex inside the structure was confirmed by Mössbauer-, EPR and UV/VIS-

spectroscopy. Ga-MIL-53-FcDC shows structural flexibility depending on which guest molecule is located in the pores of the compound. The mechanism of structural flexibility was analyzed by means of powder X-ray diffraction adsorbing pyrazine or iodine. The flexibility of the crystal structure can be attributed to the torsion of the GaO_6 octahedra in the IBU respective to each other and the torsion of the carboxylate groups of FcDC^{2-} relative to the aromatic ring.

Introduction

The class of porous coordination polymers or metal-organic frameworks (MOFs) has evolved into a large research area in the last decades.^[1] This class of hybrid materials is characterized by the modular assembly of organic linker molecules e.g. polycarboxylates or polyphosphonate ions and inorganic building units (IBUs) e.g. isolated ions, metal-oxo-clusters or chains.^[2] This leads to the formation of porous frameworks in which the building units can be replaced by other topologically equivalent analogues.^[3] Due to their permanent porosity, MOFs are discussed in diverse fields of potential applications such as gas storage^[4] or separation,^[5] catalysis^[6] or drug delivery.^[7] Recently, there is also a strong interest in the development of electrochemical MOF-based devices.^[8] MOFs with redox active species within the framework are ideal candidates for such devices and have been also tested for applications like heterogeneous catalysis, energy storage and as sensors.^[9] Either the organic linker (e.g. anthracinone^[10] or naphthalendiimide carboxylates^[11]) or the IBU (e.g. transition metals: Co ,^[12] Ti ,^[13] and Ce ^[14]) can be chosen for the redox active part in the MOF. An interesting redox active linker molecule, which attracted attention in the past, is 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid (H_2FcDC) and till now, several dense coordination polymers (1D,^[15] 2D^[16]

and 3D^[17]) and few examples of MOFs based on FcDC^{2-} as linker are known.^[18] In addition to the ferrocene containing CPs and MOFs, various porous organic compounds such as ferrocene based polymers could be synthesized in the past.^[19] Next to its redox active nature, the intrinsic flexibility is another interesting property of H_2FcDC . This flexibility originates from the small rotational energy barrier of 4 kJ/mol between the eclipsed and staggered conformation (value for unsubstituted ferrocene)^[20] and should allow for – at least in theory – the synthesis of flexible frameworks based on H_2FcDC .

A particular sub-group of MOFs shows a rare structural phenomenon, the so-called “breathing” behavior.^[21] Triggered by an external stimulus like temperature, guest molecules or pressure, the MOF passes through a fully reversible transition between different framework conformations. This structural change of the MOF results in a change of cell parameters.^[22] A well-known breathing MOF is MIL-53 (MIL stands for Materials of Institute Lavoisier) with the composition $[\text{M}(\text{OH})(\text{BDC})]$ ($\text{BDC}^{2-} = 1,4\text{-benzenedicarboxylate}$). These solids known as MIL-53 are built by infinite chains of *trans* corner sharing MO_6 polyhedra ($\text{M}^{3+} = \text{e.g. Al}^{3+},^{[23]} \text{Ga}^{3+},^{[24]} \text{In}^{3+},^{[25]} \text{Sc}^{3+},^{[26]} \text{and Fe}^{3+},^{[27]}$) which are connected by the linear linker terephthalate ions. Upon breathing, the pore dimensions of the channels inside the framework are substantially changing. These structures obtain their flexibility by rotational motions around the axis between the oxygen ions of the coordinating carboxylate group (O–O) relative to the M–O–O–M plane.^{[21][22]} If the aromatic linker BDC^{2-} is replaced by an aliphatic analogue such as *trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylate, another MOF with MIL-53- topology can be obtained, denoted as CAU-13 (where CAU stands for Christian-Albrechts-University), with the composition $[\text{M}(\text{OH})(\text{CDC})]$ ($\text{CDC}^{2-} = \text{trans-1,4-cyclohexanedicarboxylate}$).^[28] While the Al^{3+} and Ga^{3+} -based frameworks exhibit breathing upon adsorption of different solvent molecules,^{[29][30]} their breathing behavior is based on the intrinsic flexibility of the linker molecule CDC^{2-} . Inversion of the cyclohexane ring results

[a] J. Benecke, A. Fuß, T. A. Engesser, Prof. Dr. N. Stock, Dr. H. Reinsch
Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-Universität
Max-Eyth Straße 2, 24118 Kiel, Germany
E-mail: hreinsch@ac.uni-kiel.de
<http://www.ac.uni-kiel.de>

Supporting information for this article is available on the WWW under
<https://doi.org/10.1002/ejic.202001085>

MOF 2020 (By Invitation Only)

© 2021 The Authors. European Journal of Inorganic Chemistry published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

in a change of the linker conformation (*a,a*- to *e,e*-conformation).^[30]

Just very recently, the first porous MOFs based on the intrinsically flexible linker FcDC^{2-} were published. In the case of Al-MIL-53-FcDC no breathing behavior was observed.^[31] Furthermore the employment of the linker molecule FcDC^{2-} in combination with In^{3+} ions led to different linker conformations (synclinal and antiperiplanar) in different framework structures,^[32] but no breathing could be observed either. In this contribution, we are reporting the first breathing MOF with FcDC^{2-} as linker molecule, denoted as Ga-MIL-53-FcDC.

Results and Discussion

Synthesis, Structure Determination and Crystal Structure

The title compound was synthesized using 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid and gallium nitrate hydrate. Therefore, the reactants (H_2FcDC , $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ and acetic acid) and a mixture of dimethylformamide (DMF) and water (1:1 mixture) were heated for 90 min at 95 °C in Duran®-glass reactors. After filtration, a light brown powder was obtained. DMF molecules located inside the pores of the as-synthesized compound (Ga-MIL-53-FcDC-as) were removed by stirring the MOF in methanol for 36 h at room temperature. The conversion of the as synthesized to activated phase could be also achieved very slowly by storing the sample at ambient conditions (see Figure S1 and S2). Eventually, this activated MOF (Ga-MIL-53-FcDC-ac) was separated by filtration and dried at room temperature in air. Complete compositional characterization data can be found in the Supporting Information. The structure of the compound was refined against PXRD data of Ga-MIL-53-FcDC-ac using the Rietveld method (Figure 1). The MOF crystallizes in a triclinic unit cell with space group *P*-1. The refinement converged for cell parameters of $a=6.7458(2)$ Å, $b=$

$10.7091(12)$ Å, $c=10.7238(11)$ Å, $\alpha=79.375(7)^\circ$, $\beta=71.443(10)^\circ$ and $\gamma=71.703(9)^\circ$ and a cell volume of $694.21(12)$ Å³ (See Table 1 for details).

Ga-MIL-53-FcDC is isostructural to Al-MIL-53-FcDC but the structure is slightly expanded by $\approx 3\%$. This can be explained by the larger ionic radius of the gallium ion (Ga^{3+} : 0.620 Å and Al^{3+} : 0.535 Å).^[33] The framework is based on infinite chains of GaO_6 -octahedra forming the inorganic building unit. Four of the six coordinated oxygen ions are part of four coordinating carboxylate groups of the linker FcDC^{2-} . The other two coordinated oxygen atoms are part of hydroxide ions which connect the octahedra in corner sharing fashion to an infinite chain. Every chain of GaO_6 -octahedra is connected through FcDC^{2-} molecules to four adjacent IBUs. This arrangement of IBU and linker leads to a windmill type channel structure wherein the channel pores exhibit a diameter of at least 3.4 Å assuming a spherical guest molecule shape (Figure 2).

Chemical and Thermal Stability

The chemical stability of Ga-MIL-53-FcDC-ac was investigated by stirring the MOF in aqueous alkaline and acidic solutions

Table 1. Crystallographic parameters of Ga-MIL-53-FcDC-ac, Pyz@Ga-MIL-53-FcDC and I_2 @Ga-MIL-53-FcDC.

SG	-ac <i>P</i> -1	Pyz@ <i>P</i> -1	I_2 @ <i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	6.7458(2)	6.6803(4)	6.6864(13)
<i>b</i> /Å	10.7091(12)	11.3531(9)	11.236(3)
<i>c</i> /Å	10.7238(11)	10.6257(6)	10.664(3)
$\alpha/^\circ$	79.375(7)	84.8380(89)	84.105(13)
$\beta/^\circ$	71.443(10)	79.6087(90)	77.591(18)
$\gamma/^\circ$	71.703(9)	64.7002(73)	65.505(15)
<i>V</i> /Å ³	694.21(12)	716.56(10)	712.0(3)
$R_{\text{wp}}/\%$	2.98	2.75	4.03
$R_{\text{Bragg}}/\%$	0.84	0.68	1.08
GoF	1.34	1.98	1.87

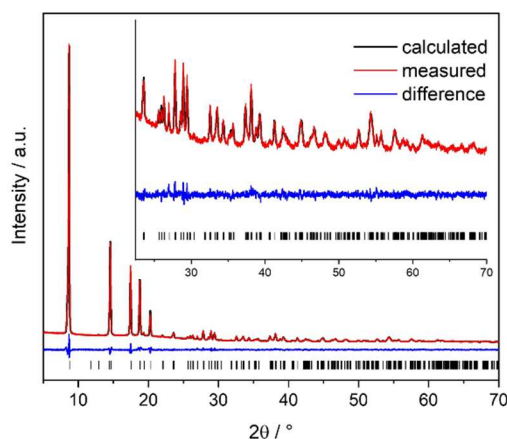


Figure 1. Rietveld-plot of Ga-MIL-53-FcDC-ac with measured (black), calculated (red) and difference plot (blue). Vertical bars mark the allowed peak positions.

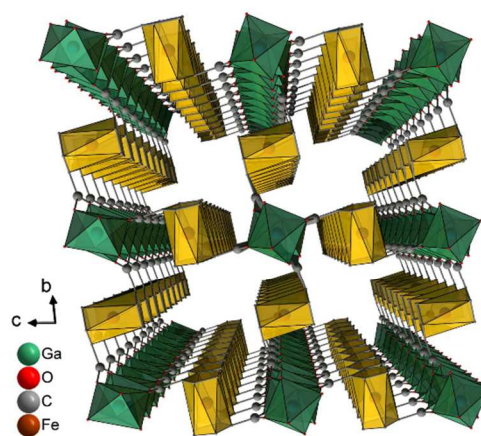


Figure 2. Schematic representation of the structure of Ga-MIL-53-FcDC-ac along the *a*-axis. The IBU (chains of gallium oxygen octahedra) and the linker (FcDC^{2-}) are represented as green and yellow polyhedra.

(pH=1–13) and in organic solvents (e.g. acetone, ethanol or acetonitrile, see Figure S7 and S8). The chemical stability was confirmed by PXRD data. Ga-MIL-53-FcDC shows chemical stability in a pH range of 2–11. Further, it turns out that the title compound shows chemical stability in all tested solvents under these conditions excluding acetic acid. In this case, the formation of a crystalline by-product has been observed. To gain more information about the thermal stability of the MOF, variable temperature powder diffraction (VT-PXRD) studies under air of the activated compound were carried out (Figure 3). Hardly any peak shift could be observed and the VT-PXRD shows a high thermal stability of the title compound with an observed decomposition above 370 °C resulting in an X-ray amorphous residue.

Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out under air to confirm the chemical formula, the phase purity and the thermal stability of Ga-MIL-53-FcDC-as and Ga-MIL-53-FcDC-ac

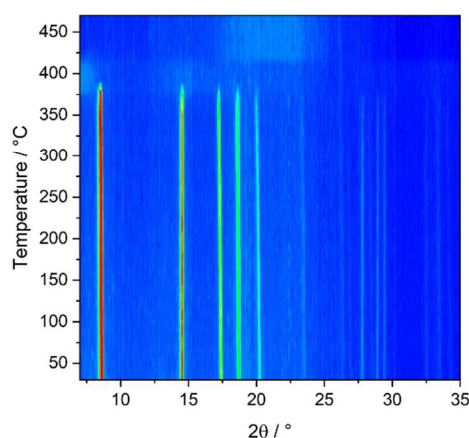


Figure 3. Results of the VT-PXRD measurement ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) of the title compound (Ga-MIL-53-FcDC-ac).

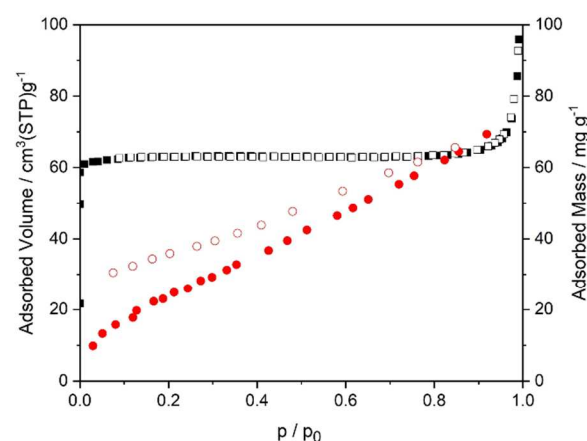


Figure 4. N_2 -sorption isotherm (black squares) and the water sorption isotherm (red circles) of the activated sample. The adsorption (desorption) isotherms are represented as filled (empty) symbols.

(see Figure S9 in the Supporting information). The TGA curves show the decomposition of the samples around 250 °C. This lower decomposition temperature compared to the VT-PXRD experiment originates from the presence of excess oxygen in the TGA experiment while the confinement in a capillary in the VT-PXRD experiment apparently delays the decomposition. The calculated weight loss values for the adsorbed solvent molecule and the decomposition of the framework are in good agreement with the observed values (for more information, see Table S1 in the Supporting information).

Sorption Properties

The permanent porosity of the activated compound was verified by measuring nitrogen sorption isotherms. Furthermore, a water vapor sorption isotherm was measured to demonstrate the water uptake of the compound (Figure 4). For this purpose the samples were heated under reduced pressure (0.1 mbar) for 16 h at 150 °C. The sorption experiments were performed at -196°C and 25°C using N_2 and H_2O , respectively. The nitrogen sorption isotherm has a type-1 shape which is characteristic for microporous compounds. With the help of the BET method, a specific surface area of $a_{\text{BET}} = 270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ could be determined. At a relative pressure of $p/p_0 = 0.5$, a micropore volume of $V_{\text{mic}} = 0.10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ could be verified based on the amount of adsorbed N_2 molecules at this value. The theoretical micropore volume value of $0.13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, calculated with Platon,^[34] is in reasonably good agreement. The experimental data of the water sorption isotherms shows a water uptake up to 70 mg/g at a p/p_0 value of 0.92. Furthermore, the isotherm indicates a nearly linear uptake of water molecules and slight hysteresis in the p/p_0 range between 0.08 and 0.85. Both samples obtained after the sorption experiments were further characterized by PXRD measurements and showed unchanged patterns, indicating no breathing behavior and proving the stability of the samples under these conditions (Figure S5).

Spectroscopy

To characterize the ferrocene building units in the framework of the MOF, UV/VIS spectroscopy was used. Pure ferrocene generates absorption bands of the corresponding dd -transitions at 325 nm ($^1A_{1g}$ to b^1E_{1g}) and 440 nm ($^1A_{1g}$ to a^1E_{1g} and $^1A_{1g}$ to $^1E_{2g}$), according to literature.^[35] The absorption bands of the ferrocene MOF could be detected at 329 nm and 444 nm (Figure S12). For pristine H_2FcDC the electronic transition bands are located at 315 nm and 459 nm in the UV/VIS spectrum. The shift of the bands between ferrocene, H_2FcDC and Ga-MIL-53-FcDC-ac can be explained by the substitution with two carboxylic acid or carboxylate groups, respectively. In addition, the compound was characterized via EPR- (Figure S14) and Mössbauer spectroscopy (Figure 5).

In the past we have already shown that these spectroscopic methods have been proven to be suitable for detecting the oxidation state of the iron center of the ferrocene building

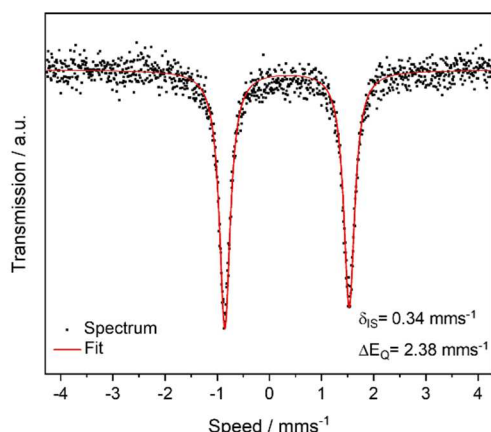


Figure 5. The Mössbauer spectrum of Ga-MIL-53-FcDC-ac (black squares) and the corresponding fit (red line).

unit.^[31] The Mössbauer spectrum of the title compound shows a characteristic doublet with an isomeric shift of 0.34 mm s^{-1} and a quadrupole splitting of 2.38 mm s^{-1} , which is characteristic for ferrocene and the oxidation state +II of the iron cation.^[36] The EPR spectrum of Ga-MIL-53-FcDC-ac shows furthermore the presence of paramagnetic species (Figure S14). In comparison to the pristine linker H_2FcDC (EPR silent) the EPR spectrum shows two kinds of signals, at 1681 G (4.18) and at 3525 G (2.00). The signal at lower Gauss values can be assigned to the oxidized linker molecule (ferrocenium ion) and the signal at higher Gauss values to the presence of a negligibly small contamination with an unknown organic radical. In comparison the g-factor of unsubstituted ferrocenium cation in solution is given in literature with a value of 4.35.^[37] Summarizing the results of these two methods, they show that the linker is predominantly present in its ferrocene form and the amount of ferrocenium ions is too small to be quantified by Mössbauer spectroscopy. In this case we estimate the relative amount of oxidized linker (ferroceniumdicarboxylate ions) is less than 5% of the linker molecules in the samples. The redox activity of the title compound was further investigated by cyclic voltammetry. A reversible redox process, in which the ferrocene building unit ($[\text{Fe}(\text{Cp})_2]$) is oxidized to ferrocenium ($[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$), which is subsequently reduced back to $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]$, could be detected with an oxidation wave at 0.83 V and a reduction wave at 0.61 V (for more information, see Figure S15–S18).

Structural Flexibility

The structural flexibility of MIL-53 frameworks with different types of linker molecules is well known. In the case of FcDC^{2-} -based MOFs, different aluminum and indium based compounds were reported which did not show any kind of breathing behavior or structural flexibility depending on external stimuli such as temperature or guest molecules so far.^[31,32] In comparison to these isostructural compounds, Ga-MIL-53-FcDC shows

structural flexibility depending on which guest molecule is located in the channels of the framework. During the solvent exchange procedure for activation, obvious changes in the peak intensity and positions can be observed, indicating structural flexibility of the MOF (Figure 6).

The very subtle structural differences between Ga-MIL-FcDC-as and -ac could not be resolved from the PXRD data. However, based on these observations, different other molecules were selected to induce structural flexibility of the framework. The heterocycle pyrazine and iodine were chosen because of their sterically demanding nature and – in the case of pyrazine – the capability to interact with the IBU of MIL-53 structures via hydrogen bonds.^[30] Iodine and pyrazine were adsorbed through the gas phase (for more information see experimental section). The adsorption process of the guest molecules, including DMF, is completely reversible which could be verified via PXRD data (for more information, see Figure S4). Based on the results of the elemental analysis and thermogravimetry, the ratio of adsorbed guest molecules could be determined to a value between 0.4 and 0.5 (iodine) and 0.5 and 0.6 (pyrazine) molecules per sum formula (see Figure S10 and S11 and Table S1 and S2, for more information). The frameworks of the adsorbed products $\text{I}_2\text{@Ga-MIL-53-FcDC}$ and $\text{Pyz@Ga-MIL-53-FcDC}$ show subtle flexibility, which was further analyzed by the Rietveld method (Table 1, see Figure S20 and S21 for the plots). The value of the *b*-axis of the cell shifts notably to larger values after the adsorption of the guests, and especially the angles show a drastic change. On account of this, the unit cell volumes expand by 2.6% ($\text{I}_2\text{@Ga-MIL-53-FcDC}$) and 3.2% ($\text{Pyz@Ga-MIL-53-FcDC}$) in comparison to the guest free MOF.

In contrast to the knee cap mechanism of MIL-53 type MOFs and the CAU-13 breathing behavior, only subtle structural changes can be observed herein. The structural flexibility can be mostly traced back to two flexible parts of the framework. These are shown in Figure 7 and are the torsion angle between

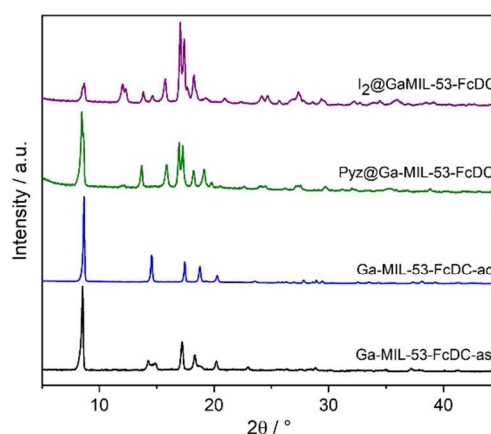


Figure 6. Comparison of the PXRD patterns of Ga-MIL-53-FcDC-as (black), Ga-MIL-53-FcDC-ac (blue), $\text{Pyz@Ga-MIL-53-FcDC}$ (green) and $\text{I}_2\text{@Ga-MIL-53-FcDC}$ (violet).

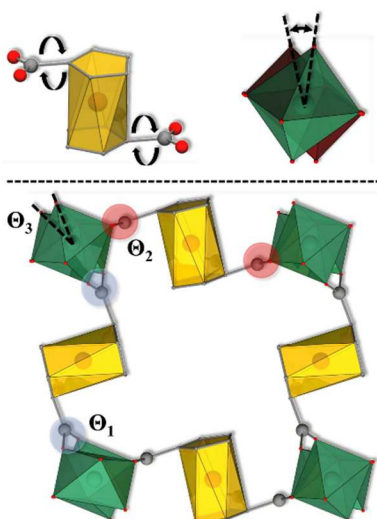


Figure 7. Schematic representation of the flexible parts of the framework shown for Ga-MIL-53-FcDC-ac. The ferrocene building units are shown as yellow polyhedra and the GaO_6 octahedra are shown as green polyhedra.

the GaO_6 octahedra relative to each other inside the IBU (Θ_3) and the torsion angle of the carboxylate groups with respect to the cyclopentadienyl rings (Θ_1 and Θ_2 , due to two crystallographically independent ferrocene units).

These kind of flexible parts of the frameworks are known for MIL-53 structure type MOFs. Especially in the case of sterically demanding linker molecules or functional groups these "joints" are often involved.^[38] The adsorption process of iodine and pyrazine affects the different torsion angles between the GaO_6 polyhedra (Θ_3) and the angle of the carboxylate groups to the cyclopentadienyl rings (Θ_1 and Θ_2) (for more information, see Figure S31 and Table S3). A combination of these two parts of the framework leads also to tilted ferrocene building units in the structure of the guest loaded MOFs (Figure 8, small inserts).

Furthermore, the distance between the IBUs increases when guest molecules are present in the channels of the compound. The angles between the IBUs (δ and ϵ) approximate a value of 90° , thus the channels exhibit nearly rectangular shape. The archetype MIL-53 structure shows typically a rhombic shape of channels.

For the qualitative detection of the adsorbed guest molecules (iodine and pyrazine), IR – and Raman spectroscopy were used. In comparison to the unloaded title compound, different vibrational bands of the guest molecules could be detected (Figure 9, labelled with asterisks). Especially in the case of I_2 @MIL-53-FcDC it turned out that Raman spectroscopy is a powerful method to detect different iodine species in the pores of the compound. As already shown, different species of adsorbed iodine e.g. isolated iodine molecules or triiodide ions can be detected via Raman spectroscopy.^[39] In the case of I_2 @Ga-MIL-53-FcDC, two different vibrations bands at 202 cm^{-1} and 108 cm^{-1} could be observed. These bands are due to the presence of isolated iodine molecules and triiodide ions, respectively. The intensity of the signals suggests that triiodide ions are only present in trace amounts. This can be also confirmed by the structure refinement which shows exclusively iodine molecules in the channels of the framework. With the help of IR spectroscopy, the vibrational bands of pyrazine adsorbed inside the MOF could be detected. In comparison to the pristine MOF, three bands, labelled with the asterisk 3–5, are due to pyrazine. The signals at 1150 cm^{-1} and 1127 cm^{-1} can be assigned to the valence vibration of the CN group and to the deformation vibration of the heterocyclic ring. The vibration band at 420 cm^{-1} can be traced back to a ring torsion vibration.^[40]

Conclusion

With Ga-MIL-53-FcDC, we synthesized and characterized the first FcDC^{2-} based flexible MOF. The crystal structure of Ga-MIL-53-FcDC is isostructural to the aluminum and indium analogues

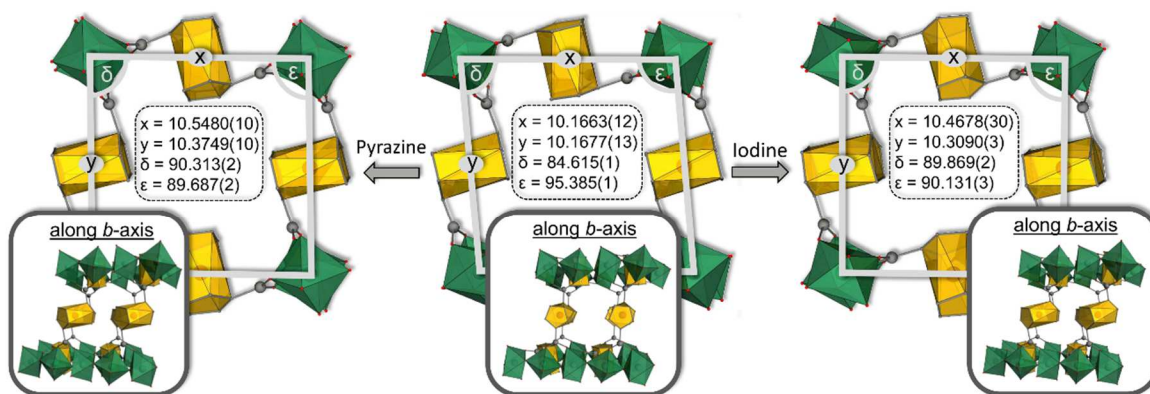


Figure 8. Schematic representation of the frameworks of Ga-MIL-53-FcDC (middle), Pyz@Ga-MIL-53-FcDC (left) and I_2 @Ga-MIL-53-FcDC (right) including the different resulting angles (δ , ϵ) and axis lengths (x , y) between the IBU of the compounds which are parallel to the a -axis.

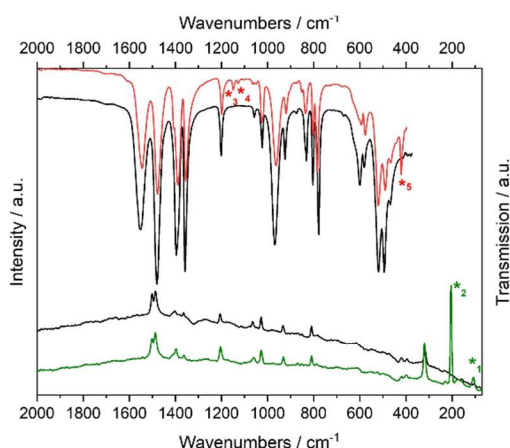


Figure 9. Top: Comparison of the IR spectra of Ga-MIL-53-FcDC (black) and Pyz@Ga-MIL-53-FcDC (red). Bottom: Comparison of the Raman spectra of Ga-MIL-53-FcDC (black) and I₂@Ga-MIL-53-FcDC (green). The detected vibration bands of the adsorbed guest molecules are labelled with asterisks (iodine (*1, *2) and pyrazine (*3, *4 and *5)).

and was refined by the Rietveld method. The MIL-53 structure type MOF shows porosity towards nitrogen (270 m² g^{−1}) and water vapor (70 mg/g). With the help of Mössbauer- and EPR spectroscopy, only negligibly small impurities of the oxidized linker (ferrocenium ion) could be detected while the majority of the linker is present in its reduced ferrocene form. The framework shows structural flexibility induced by an external stimulus of adsorbing different guest molecules. The refined structures of pyrazine- and iodine-loaded Ga-MIL-53-FcDC allow to identify two different flexible parts in the structure. The torsion of the GaO₆ octahedra relative to each other and the torsion of the carboxylate groups with respect to the aromatic ring of FcDC^{2−} lead to tilted ferrocene units in the crystal structure and a “squaring” of the channels. Furthermore, different vibrational bands of the adsorbed guest molecules were observed in the Raman and IR spectra, confirming the presence of the guest molecules.

Experimental Section

Materials and Methods

Gallium (III) nitrate hydrate (99%, Ga(NO₃)₃·x H₂O, abcr), acetic acid (99%, C₂H₄O₂, VWR) and 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid (99%, H₂FeC₁₂H₁₀O₄, Alfa Aesar) were used without further purification. In literature, the water content of Ga(NO₃)₃·x H₂O was determined to a value of 7 water molecules.^[41]

The PXRD data of the compounds were collected on a STOE Stadi MP diffractometer (Cu Kα1 radiation) with a Mythen detector in transmission geometry. The VT-PXRD experiments were performed on a STOE Stadi P Combi diffractometer with Cu Kα1 radiation and a Mythen detector system. These experiments were carried out in a capillary furnace under air atmosphere in 0.5 mm quartz capillaries. Sorption experiments were carried out using a BEL JAPAN inc.

BELSORP-max apparatus. Prior to the experiments, the samples were activated at different temperatures under reduced pressure (0.1 mbar) for 16 h. The nitrogen (water) sorption isotherms were measured at −196 °C (25 °C) and the specific surface area was determined by the BET method. The Mössbauer spectra were measured on a custom-made Mössbauer spectrometer, configured in linear transmission geometry. UV/Vis spectra were recorded with an Agilent UV/Vis-NIR-spectrometer in reflection geometry. Prior to measurement the powders were mixed with BaSO₄. All EPR spectra were recorded with a Bruker EMXplus spectrometer equipped with a PremiumX microwave bridge and a Bruker HQ X-Band cavity. IR-spectra were measured on a Bruker ALPHA-FT-IR A220/D-01 using an ATR-unit. Raman spectra were recorded at RT on a Bruker RAM II FT-Raman spectrometer using a liquid nitrogen cooled, highly sensitive Ge detector, 1064 nm radiation and 3 cm^{−1} resolution.

Deposition Numbers 2047214 (Ga-MIL-53-FcDC-ac), 2047215 (I₂@Ga-MIL-53-FcDC), and 2047216 (Pyz@Ga-MIL-53-FcDC) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

Synthesis of Ga-MIL-53-FcDC

The compound Ga-MIL-53-FcDC was synthesized using H₂FcDC (56.5 mg, 0.2060 mmol) and Ga(NO₃)₃·x H₂O (52.5 mg). The reactants were placed in a Duran®-glass reactor (Volume 8 mL). A mixture of water (2 mL) and DMF (2 mL) was added. In the next step 100 µL (1.75 mmol) of acetic acid and a magnetic stirring bar were placed in the Duran®-glass reactor. The reactor was sealed and placed in an aluminum block and heated at 95 °C for 1.5 h under stirring. After cooling down, the reaction product was filtered off and the obtained light brown powder (Ga-MIL-53-FcDC-as) was washed with a mixture of DMF and water (1:1 ratio). For the activation of Ga-MIL-53-FcDC-as, the powder was stirred in methanol (5 mL) for 36 h to remove the adsorbed dimethylformamide molecules in the pores of the framework (yield: 86% based on H₂FcDC).

Synthesis of Pyz@Ga-MIL-53-FcDC

For the adsorption of pyrazine, Ga-MIL-53-FcDC-ac (15 mg) was placed on a Teflon stage. This stage was placed in a 2 mL Teflon reactor in which pyrazine (200 mg) was placed at the bottom. Afterwards the reactor was covered with Teflon foil and placed in a high throughput reactor set up (see Figure S34 for more information). The reactor was heated for 12 h hours at 100 °C.

Synthesis of I₂@Ga-MIL-53-FcDC

For the adsorption of iodine, Ga-MIL-53-FcDC-ac (100 mg) was placed on a glass frit. Subsequently 2 g (0.0079 mol) of iodine were placed in a glass vial. The loaded frit was mounted, fixed and sealed on the top of the glass vial. The filter crucible was sealed with the help of Parafilm® on the top (see Figure S35 for more information). Afterwards the experimental set-up was placed on a heating plate and was heated at 40 °C for 4 h.

Acknowledgements

This project was supported by the German Science Foundation (RE 4057/1-1). The spectroscopic department of the Institute of

Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University, is acknowledged for their contribution. Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: Metal-organic frameworks • Flexible frameworks • Adsorption • MIL-53 • Ferrocene

- [1] a) N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933–969; b) H. Reinsch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 4290–4299; c) H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 1230444.
- [2] a) S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388–2430; b) W. Lu, Z. Wei, Z.-Y. Gu, T.-F. Liu, J. Park, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle, M. Bosch, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5561–5593; c) N. Stock, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 749–752; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 767–770.
- [3] S. Bauer, N. Stock, *Chem. Unserer Zeit* **2008**, *42*, 12–19.
- [4] R. E. Morris, P. S. Wheatley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4966–4981; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5044–5059.
- [5] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477–1504.
- [6] P. Valvèken, F. Vermoortele, D. de Vos, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 1435.
- [7] a) N. J. Hinks, A. C. McKinlay, B. Xiao, P. S. Wheatley, R. E. Morris, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 330–334; b) P. Horcjada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5974–5978; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6120–6124.
- [8] a) L. Wang, Y. Han, X. Feng, J. Zhou, P. Qi, B. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *307*, 361–381; b) Y. Zhang, S. N. Riduan, J. Wang, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 16419–16431; c) A. Morozan, F. Jaouen, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9269.
- [9] a) D. M. D’Alessandro, *Chemical Commun.* **2016**, *52*, 8957–8971; b) J. Calbo, M. J. Golomb, A. Walsh, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 16571–16597.
- [10] a) Z. Zhang, H. Yoshikawa, K. Awaga, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16112–16115; b) P. J. Celis-Salazar, C. C. Epley, S. R. Ahrenholtz, W. A. Maza, P. M. Usov, A. J. Morris, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 13741–13747.
- [11] B. A. Johnson, A. Bhunia, H. Fei, S. M. Cohen, S. Ott, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2985–2994.
- [12] a) L. Yang, C. Xu, W. Ye, W. Liu, *Sens. Actuators B* **2015**, *215*, 489–496; b) Y. Tulchinsky, C. H. Hendon, K. A. Lomachenko, E. Borfecchia, B. C. Melot, M. R. Hudson, J. D. Tarver, M. D. Korzyński, A. W. Stubbs, J. J. Kagan, C. Lamberti, C. M. Brown, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5992–5997.
- [13] a) M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10857–10859; b) C. H. Hendon, D. Tiana, M. Fontecave, C. Sanchez, L. D’arras, C. Sasse, L. Rozes, C. Mellot-Draznieks, A. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10942–10945.
- [14] a) S. Smolders, J. Jacobsen, N. Stock, D. de Vos, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 337–341; b) S. Smolders, K. A. Lomachenko, B. Bueken, A. Struyf, A. L. Bugaev, C. Atzori, N. Stock, C. Lamberti, M. B. J. Roelfaers, D. E. de Vos, *ChemPhysChem* **2018**, *19*, 373–378.
- [15] a) V. Chandrasekhar, R. K. Metre, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 11684–11691; b) G. Dong, M. Hong, D. Chun-ying, L. Feng, M. Qing-jin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2593–2594.
- [16] a) X. Meng, G. Li, H. Hou, H. Han, Y. Fan, Y. Zhu, C. Du, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *679*, 153–161; b) R. Rajak, M. Saraf, A. Mohammad, S. M. Mobin, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 17998–18011; c) X.-D. Du, W. Zheng, X.-H. Yi, J.-P. Zhao, P. Wang, C.-C. Wang, *CrystEngComm* **2018**, *20*, 2608–2616; d) K. Hirai, H. Uehara, S. Kitagawa, S. Furukawa, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3924–3927; e) V. Chandrasekhar, R. Thirumoorathi, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2684–2691.
- [17] M. L. Ospina-Castro, A. Reiber, G. Jorge, E. E. Ávila, A. Briceño, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 758–761.
- [18] a) Z. Deng, H. Yu, L. Wang, J. Liu, K. J. Shea, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 15975–15980; b) R. Gao, S.-M. Chen, F. Wang, J. Zhang, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 239–245.
- [19] a) Z. Tan, H. Su, Y. Guo, H. Liu, B. Liao, A. M. Amin, Q. Liu, *Polymer* **2020**, *12*; b) X. Sun, Y. Qi, J. Li, W. Wang, Q. Ma, J. Liang, *J. Organomet. Chem.* **2018**, *859*, 117–123; c) L. Ma, Y. Liu, Y. Liu, S. Jiang, P. Li, Y. Hao, P. Shao, A. Yin, X. Feng, B. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4221–4226; d) Y. Wang, J. Tao, S. Xiong, P. Lu, J. Tang, J. He, M. U. Javaid, C. Pan, G. Yu, *Chem. Eng. J.* **2020**, *380*, 122420; e) Q. Ma, Y. Qi, J. Li, W. Wang, X. Sun, *Appl. Organomet. Chem.* **2018**, *32*, e3935.
- [20] D. Astruc, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 6–29.
- [21] G. Férey, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1380–1399.
- [22] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214.
- [23] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373–1382.
- [24] C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillo, G. Férey, E. Elkaïm, A. Vimont, *Dalton Trans.* **2009**, 2241–2249.
- [25] E. V. Anokhina, M. Vougo-Zanda, X. Wang, A. J. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15000–15001.
- [26] J. P. S. Mowat, S. R. Miller, A. M. Z. Slawin, V. R. Seymour, S. E. Ashbrook, P. A. Wright, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *142*, 322–333.
- [27] T. R. Whitfield, X. Wang, L. Liu, A. J. Jacobson, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 1096–1103.
- [28] F. Niekietl, M. Ackermann, P. Guerrier, A. Rothkirch, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8699–8705.
- [29] a) F. Niekietl, J. Lannoe, H. Reinsch, A. S. Munn, A. Heerwig, I. Zizak, S. Kaskel, R. I. Walton, D. de Vos, P. Llewellyn, A. Lieb, G. Maurin, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4610–4620; b) H. Reinsch, D. de Vos, *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *200*, 311–316.
- [30] H. Reinsch, J. Benecke, M. Etter, N. Heidenreich, N. Stock, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1397–1405.
- [31] J. Benecke, S. Mangelsen, T. A. Engesser, T. Weyrich, J. Junge, N. Stock, H. Reinsch, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 16737–16743.
- [32] J. Benecke, E. Svensson Grape, A. Fuß, S. Wöhlbrandt, T. A. Engesser, *Inorg. Chem.* **2020**, 9969–9978.
- [33] a) R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767; b) A. Comotti, S. Bracco, P. Sozzani, S. Horike, R. Matsuda, J. Chen, M. Takata, Y. Kubota, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13664–13672.
- [34] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. D* **2009**, *65*, 148–155.
- [35] a) H. B. Gray, Y. S. Sohn, N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3603–3612; b) M.-M. Rohmer, A. Veillard, M. H. Wood, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 466–468.
- [36] a) P. Schwerdtfeger, T. Söhnel, M. Pernpointner, J. K. Laerdahl, F. E. Wagner, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 5913–5924; b) M. Reiners, D. Baabe, P. Schweyen, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 388–400.
- [37] R. Prins, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 603–620.
- [38] T. Homburg, C. Hartwig, H. Reinsch, M. Wark, N. Stock, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15041–15047.
- [39] a) J. C. Rubim, O. Sala, *J. Raman Spectrosc.* **1980**, *9*, 155–156; b) J. C. Rubim, O. Sala, *J. Raman Spectrosc.* **1981**, *11*, 320–321; c) P. H. Svensson, L. Kloo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2449–2455.
- [40] S. Breda, I. D. Reva, L. Lapinski, M. J. Nowak, R. Fausto, *J. Mol. Struct.* **2006**, *786*, 193–206.
- [41] T. Rabe, H. Pewe, H. Reinsch, T. Willhammar, E. Svensson Grape, N. Stock, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 4861–4868.

Manuscript received: December 1, 2020

Revised manuscript received: January 13, 2021

5 Zusammenfassung

5.1 Allgemeines

Im Rahmen dieser Arbeit konnten sieben neue Verbindungen, darunter fünf MOFs, ein 1D-CP und ein 3D-CP, auf Basis des Linkers FcDC²⁻ (FeC₁₂H₈O₄²⁻) hergestellt und grundlegend charakterisiert werden (Tabelle 4). Für die Wahl der Metallzentren wurde in dieser Arbeit der Fokus auf die redox-inaktiven, dreiwertigen Metallionen Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺ und Sc³⁺ gesetzt. In diesem Zusammenhang wurden neue Verbindungen erhalten, die neue Kristallstrukturen aufweisen bzw. im MIL-53 Strukturtyp kristallisieren.

Tabelle 4: Übersicht über die in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen. Die IBUs der Verbindungen stellen Ketten aus Metall-Sauerstoff-Oktaedern dar.

Stoffklasse	Name	Summenformel	a _{BET} (N ₂) / m ² g ⁻¹	IBU / Oktaeder
MOF	Al-MIL-53-FcDC	[Al(OH)(FeC ₁₂ H ₈ O ₄)]	340	<i>trans</i> -eckenverknüpft
MOF	Ga-MIL-53-FcDC	[Ga(OH)(FeC ₁₂ H ₈ O ₄)]	270	<i>trans</i> -eckenverknüpft
MOF	In-MIL-53-FcDC_ <i>a</i>	[In(OH)(FeC ₁₂ H ₈ O ₄)]	110	<i>trans</i> -eckenverknüpft
MOF	In-MIL-53-FcDC_ <i>b</i>	[In(OH)(FeC ₁₂ H ₈ O ₄)]	140	<i>trans</i> -eckenverknüpft
MOF	CAU-43	[In(OH)(FeC ₁₂ H ₈ O ₄)]	355	<i>cis-trans</i> - eckenverknüpft
1D-CP	In-FcDC	[In(OH)(FeC ₁₂ H ₈ O ₄)]	-	<i>trans-trans-cis</i> - eckenverknüpft
3D-CP	CAU-50	[Sc ₂ (FeC ₁₂ H ₈ O ₄) ₃]	-	<i>isoliert</i>

Für die Herstellung der sieben Verbindungen wurden überwiegend konventionelle lösungsmittelbasierte bzw. solvothermale Synthesebedingungen gewählt. Durch die Synthese der Verbindungen in Duran®-Glasreaktoren konnten Reaktionsprodukte mit einer hohen Kristallinität hergestellt werden. Für die Synthese der MOFs bzw. des 3D-CPs konnte die Bildung der Verbindungen, bei Verwendungen von Lösungsmittelgemischen (DMF:Wasser oder MeOH:Wasser) bei Reaktionstemperaturen unterhalb von 100°C unter teilweisem Einsatz von Essigsäure als Modulator, beobachtet werden (Abbildung 15). Die Verwendung von Lösungsmittelgemischen für die Synthese von CPs auf Basis von FcDC²⁻ ist bereits mit statischer Reaktionsführung und unter Verwendung langer Reaktionszeiten beschrieben worden.^{181,184} Außerdem konnte der positive Einfluss des Modulators Essigsäure auf die Kristallinität eines Zirkonium-basierten MOFs gezeigt werden.¹⁸⁹ Im Vergleich zu den literaturbekannten Synthesebedingungen von 2D-, 3D-CPs oder MOFs unter Verwendung von FcDC²⁻ konnte in dieser

Arbeit zum ersten Mal eine dynamische Reaktionsführung für die Synthese eingesetzt werden und somit die Reaktionszeit der hier synthetisierten Verbindungen auf unter zwei Stunden reduziert werden.^{181,184,188,189} Es ist ersichtlich, dass für die Synthese der Verbindungen mit MIL-53 Struktur in allen Fällen die Verwendung von Essigsäure als Modulator nötig war, um Reaktionsprodukte mit einer hohen Kristallinität zu erhalten.

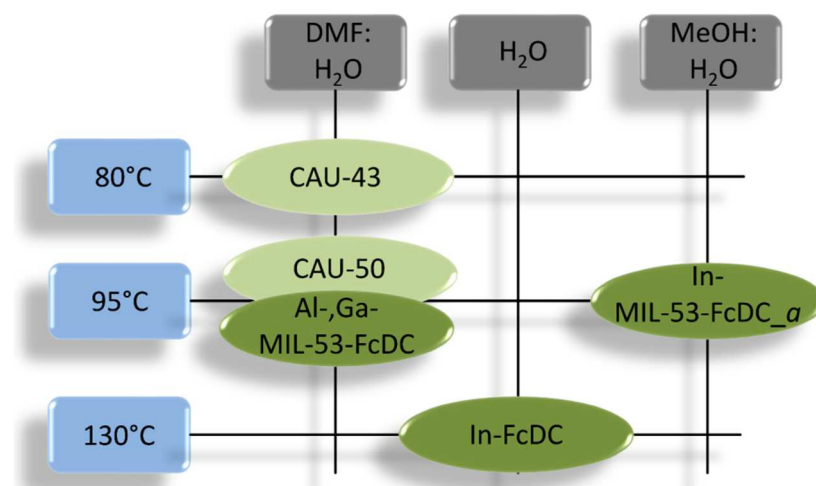


Abbildung 15: Schematische Veranschaulichung der Synthesebedingung unter Berücksichtigung der Lösungsmittel und Synthesetemperaturen. Die dunkelgrünen Felder signalisieren die Verwendung von Essigsäure als Modulator bei den Synthesen.

Der in dieser Arbeit eingesetzte Ferrocen-basierte Linker (FcDC²⁻) wurde aus zwei verschiedenen Gründen verwendet. Zum einen weist FcDC²⁻ Redoxaktivität auf, da eine milde und reversible Oxidation des Ferrocens (Fe(II)) zum Ferrocenium-Ions (Fe(III)) erreicht werden kann. Somit konnten MOFs und CPs mit einer Redoxaktivität im elektrochemischen Potentialfenster von FcDC²⁻ hergestellt werden. Zum anderen weist der Linker eine nahezu freie Rotation der CP-Liganden auf, was dazu führt, dass eine konformationelle Flexibilität des Linkers (intrinsische Flexibilität) gegeben ist. In Abbildung 16 sind die sechs theoretisch möglichen Rotationskonformere von FcDC²⁻ dargestellt. Von den möglichen sechs idealisierten Konformeren von FcDC²⁻ sind drei Konformere (antiperiplanar ($\tau = 180^\circ$), antiklinal gestaffelt ($\tau = 144^\circ$) und synklinal gestaffelt ($\tau = 36^\circ$)) in den verschiedenen Verbindungen beobachtet worden. In diesem Zusammenhang kann dem antiperiplanaren Rotationskonformer eine verbrückende Eigenschaft (vergleichbar mit Terephthalat-Ionen, 2,6-Naphthalindicarboxylat-Ionen oder *trans*-1,4-Cyclohexandicarboxylat-Ionen) zugeschrieben werden, sodass sich MOFs mit Kristallstrukturen des Strukturtyps MIL-53 z.B. MIL-53(Al), DUT-4(Al) oder CAU-13(Al) bilden.^{59,71,80} Das antiklinal ekliptische Konformer besitzt im Falle der Kristallstruktur von CAU-50 ebenfalls verbrückende Eigenschaften und verbindet neben dem antiperiplanaren Konformer die IBUs miteinander. Das antiklinal gestaffelte Rotationskonformer besitzt im Gegensatz hierzu selbstmodulierende Eigenschaften, da es entlang einer IBU mit seinen Carboxylatgruppen an den Metallionen koordiniert und somit die Metall-Sauerstoff-Oktaeder miteinander verbrückt. Im Falle von In-FcDC konnte sich so eine neue IBU (Kette aus *trans-trans-cis*-eckenverknüpften InO₆-Oktaeder) bilden.

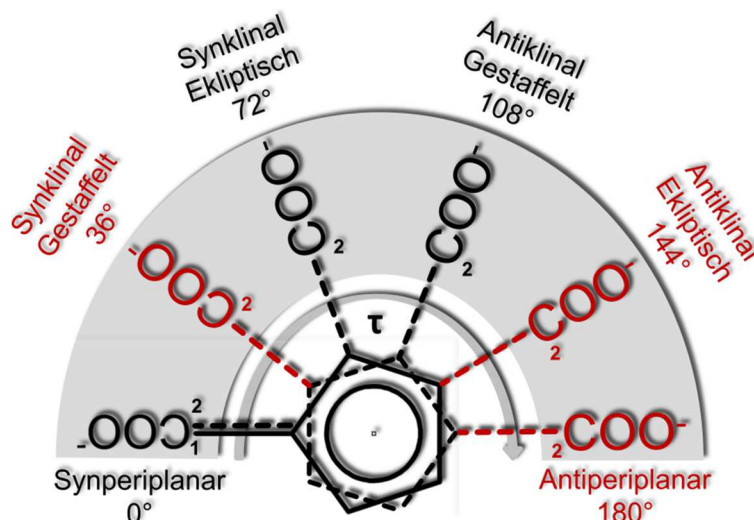


Abbildung 16: Schematische Veranschaulichung der sechs möglichen Rotationskonformationen von FcDC^{2-} . Die in dieser Arbeit nachgewiesenen Konformere von FcDC^{2-} sind rot gekennzeichnet.

In Kombination mit den verschiedenen Ionenradien der eingesetzten Metallionen (Al^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} und In^{3+}) konnte ein Trend zu einer höheren strukturellen Diversität mit steigendem Ionenradius festgestellt werden. Bei den Aluminium- und Gallium-basierten Verbindungen konnte ausschließlich die Kristallisation des MIL-53-Strukturtyps beobachtet werden. Hingegen wurde bei der Verwendung von Sc^{3+} -Ionen eine größere strukturelle Diversität in Form von verschiedenen Rotationskonformeren innerhalb einer Kristallstruktur nachgewiesen. Im Falle von In^{3+} -Ionen konnte daneben auch die Kristallisation von vier verschiedenen Polymorphen beschrieben werden. Die Kombination von In^{3+} -Ionen und dem Linker FcDC^{2-} führt somit zu einer höheren strukturellen Diversität bei ähnlichen Synthesebedingungen als bei der Aluminium und Gallium-basierten Chemie. Im Allgemeinen konnte auf Basis der Ergebnisse in dieser Arbeit eine Zunahme der Anzahl von Rotationskonformeren in einer Kristallstruktur mit größeren Ionenradien der verwendeten Metallionen (Sc^{3+} - und In^{3+} -Ionen) beobachtet werden. In Abbildung 17 ist eine schematische Übersicht der gebildeten Kristallstrukturen in Abhängigkeit der Rotationskonformere von FcDC^{2-} und der Metallionen dargestellt. Die strukturelle Ähnlichkeit der Verbindungen dieser Arbeit stellt die Verwandtschaft der IBUs dar. Die IBUs basieren auf Ketten von Metall-Sauerstoff-Oktaedern, die entweder eckenverknüpft oder isoliert vorliegen. Durch die unterschiedlichen Verknüpfungsmöglichkeiten der Metall-Sauerstoff-Oktaeder wurden vier verschiedene IBUs bei den Verbindungen beobachtet.

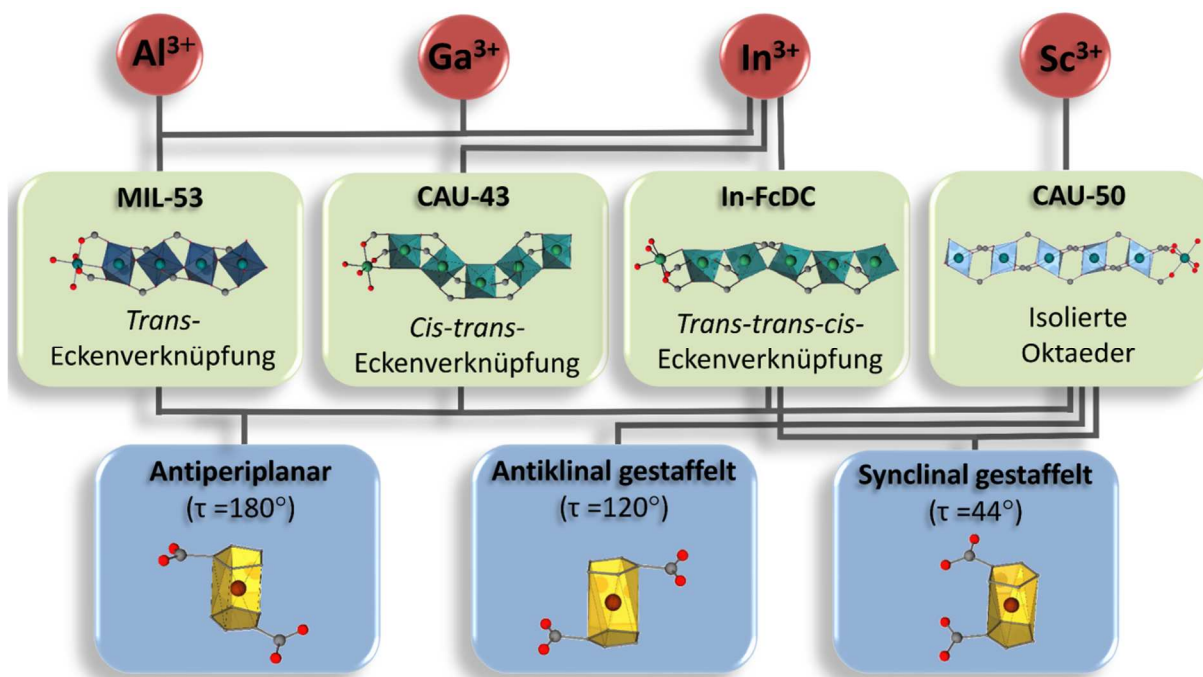


Abbildung 17: Übersicht über die in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen in Abhängigkeit der verwendeten Metallionen und den beobachteten Rotationskonformeren von FcDC^{2-} .

Auf Basis der hergestellten Verbindungen und deren Kristallstrukturen kann die Arbeit in folgende Bereiche zusammengefasst werden:

5.1 Synthese und Charakterisierung von Ferrocen-haltigen MOFs des MIL-53-Strukturtyps

5.2 Synthese und Charakterisierung von Indium- bzw. Scandium-basierten MOFs und Koordinationspolymeren

Folgende wichtige Erkenntnisse konnten im Rahmen der Dissertation erhalten werden:

- Darstellung und Charakterisierung des ersten permanent porösen 3D-Ferrocendicarboxylat-MOFs (Al-MIL-53-FcDC) (Kapitel 5.1)
- Darstellung und Charakterisierung des ersten strukturell flexiblen 3D-Ferrocendicarboxylat MOFs (Ga-MIL-53-FcDC) (Kapitel 5.1)
- Darstellung und Charakterisierung eines neuen Indium-MOFs (CAU-43) unter Verwendung des Linkers FcDC^{2-} (Kapitel 5.2)
- Erstmaliger Nachweis von drei verschiedenen Rotationskonformeren von FcDC^{2-} in einem 3D-Koordinationspolymer (CAU-50) (Kapitel 5.2)

5.2 Synthese und Charakterisierung von Ferrocen-haltigen MOFs des MIL-53-Strukturtyps

Im Rahmen dieser Arbeit konnten isostrukturelle poröse Metallferrocendicarboxylate des MIL-53-Strukturtyps mit den Metallionen Al^{3+} , Ga^{3+} und In^{3+} synthetisiert und auf ihre Eigenschaften hin untersucht werden. Hierbei konnten die Ergebnisse zu den Verbindungen (Al-MIL-53-FcDC (10.1039/C9DT03489G), Ga-MIL-53-FcDC (10.1002/ejic.202001085) und In-MIL-53-FcDC_a bzw. _b (10.1021/acs.inorgchem.0c01124)) in verschiedenen Fachzeitschriften publiziert werden.^{192–194} Bei der Herstellung und Charakterisierung konnten aufgrund der Analogie der Verbindungen gemeinsame Trends, aber auch marginale Differenzen, identifiziert werden.

1. Die Verbindungen Al- und Ga-MIL-53-FcDC sowie In-MIL-53-FcDC_a wurden unter konventionellen lösungsmittelbasierten bzw. solvothermalen Bedingungen in Duran®-Glasreaktoren synthetisiert. Die Details der Synthesen können der Tabelle 5 entnommen werden. Als besonderer Fall konnte In-MIL-53-FcDC_b durch thermische Behandlung aus dem MOF CAU-43 erhalten werden. Hierfür wurde die Aktivierungsstation der Sorptionsanlagen verwendet.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Synthesebedingungen zur Darstellung von Al- und Ga-MIL-53-FcDC sowie In-MIL-53-FcDC_a und _b. Dabei sind die Reaktionstemperatur, die Reaktionszeit, das Reaktionsgefäß, das Lösungsmittel, das Metallsalz und der Modulator als RT, RZ, RG, MS und M abgekürzt.

Verbindung	RT / °C	RZ / h	RG	Lösungsmittel	MS:Linker:M
Al-MIL-53-FcDC	95	1.5	Duran®Glas	DMF:H ₂ O (1:1)	1:1:4.25
Ga-MIL-53-FcDC	95	1.5	Duran®Glas	DMF:H ₂ O (1:1)	1:1:8.5
In-MIL-53-FcDC_a	95	1.5	Duran®Glas	MeOH:H ₂ O (1:1)	1:1:17.0
In-MIL-53-FcDC_b	190	16h (10 Pa)	Sorptions- probenhalter	-	-

2. Die Verbindung In-MIL-53-FcDC_a konnte in Form von Einkristalle mit ausreichender Größe erhalten werden, sodass die Struktur aus Einkristallröntgenbeugungsdaten gelöst und verfeinert werden konnte. Die Aluminium- und Gallium-basierten Verbindungen wurden als mikrokristalline Produkte erhalten (Abbildung 18). Mit steigendem Ionenradius konnte eine Vergrößerung der Kristallitgröße beobachtet werden.

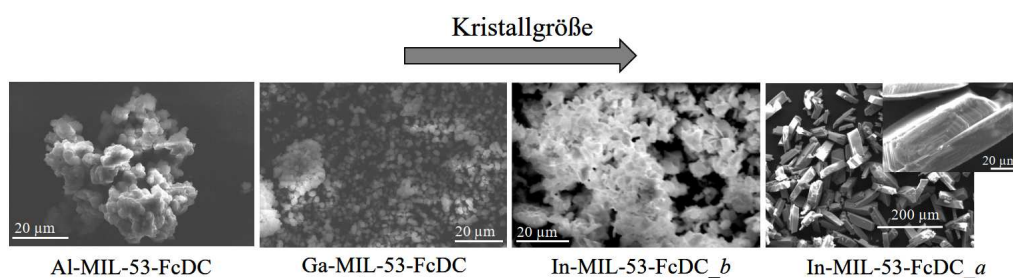


Abbildung 18: SEM-Mikrographen von Al- und Ga-MIL-53-FcDC sowie In-MIL-53-FcDC_a und -_b zur Veranschaulichung der Kristallitgrößen.

3. Die Kristallstrukturbestimmung der Aluminium- bzw. Gallium-basierten Verbindungen erfolgte ausgehend von literaturbekannten Strukturmodellen, CAU-13 für Al-MIL-53-FcDC und Al-MIL-53-FcDC für Ga-MIL-53-FcDC. Die Strukturmodelle wurden nach entsprechender Modifizierung mit Kraftfeldrechnungen energetisch optimiert. Die erhaltenen Strukturmodelle wurden dann an pulverdiffraktometrischen Daten mittels Rietveld-Methode verfeinert. Das Strukturmodell von In-MIL-53-FcDC_b konnte aus Elektronbeugungsdaten ermittelt werden und anschließend anhand von Röntgenpulverbeugungsdaten mithilfe der Rietveld-Methode verfeinert werden. Die kristallografischen Daten der Verbindungen sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Übersicht über die kristallografischen Daten von Al-MIL-53-FcDC, Ga-MIL-53-FcDC, In-MIL-53-FcDC_a und In-MIL-53-FcDC_b. Die Summenformel, das Kristallsystem, die Raumgruppe, der Einkristall und die Elektronbeugung sind als SF, KS, RG, EK und ED abgekürzt.

	Al-MIL-53-FcDC	Ga-MIL-53-FcDC	In-MIL-53-FcDC_a bzw. _b	
SF	[Al(OH)(FeC ₁₂ H ₈ O ₄)]	[Ga(OH)(FeC ₁₂ H ₈ O ₄)]	[In(OH)(FeC ₁₂ H ₈ O ₄)]	
Methode	Rietveld	Rietveld	EK	ED + Rietveld
KS	Triklin	Triklin	Monoklin	Triklin
RG	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	6.6261(5)	6.7458(2)	20.400(4)	7.2100(5)
<i>b</i> / Å	10.620(2)	10.7091(12)	7.2300(14)	10.979(2)
<i>c</i> / Å	10.642(2)	10.7238(11)	13.545(3)	10.980(3)
<i>α</i> / °	79.896(13)	79.375(7)	90	77.383(19)
<i>β</i> / °	71.512(13)	71.443(10)	130.86(3)	70.67(4)
<i>γ</i> / °	71.851(16)	71.703(9)	90	71.05(3)
<i>V</i> / Å ³	672.5(2)	694.21(12)	1511.0(7)	769.7(3)
R _{WP} / %	2.4	2.98	-	3.57
R _{Bragg} / %	0.58	0.84	5.19	0.83
GoF	1.8	1.34	1.10	1.74

4. In der Kristallstruktur dieser isostrukturellen MOFs stellen Ketten aus *trans*-eckenverknüpften MO_6 -Oktaedern die IBU dar. Dabei besteht die Koordinationsumgebung der M^{3+} -Ionen aus sechs Sauerstoffatomen, wobei vier der sechs Sauerstoffatome den bidentat koordinierenden Carboxylatgruppen von FcDC^{2-} bzw. zwei den verbrückenden $\mu\text{-OH}$ -Ionen zugeordnet werden können. Jeder dieser IBUs ist durch FcDC^{2-} -Ionen (antiperiplanares Konformer) zu vier weiteren IBUs verknüpft und bildet somit ein dreidimensionales permanent poröses Gerüst mit einer windmühlenartigen Porenstruktur aus. Die Porendurchmesser der Verbindungen variieren hierbei zwischen 3.1 und 3.6 Å (Abbildung 19).

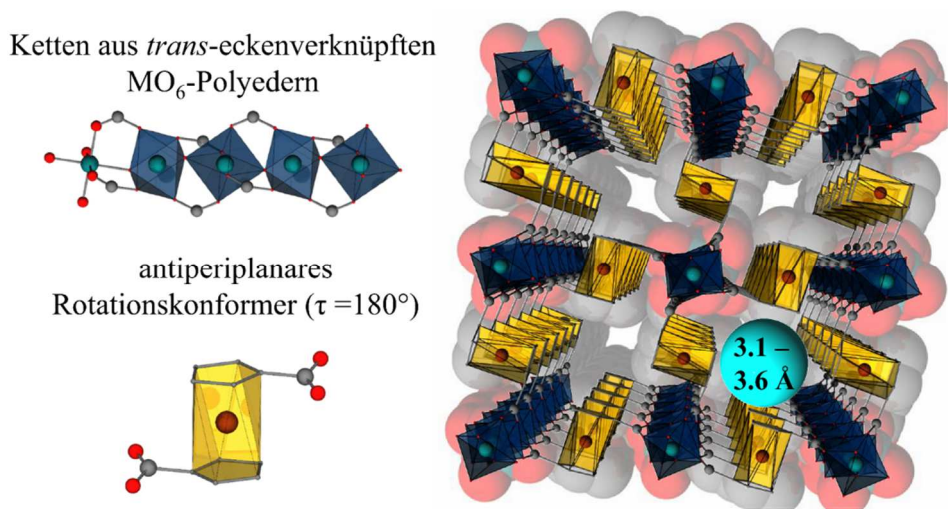


Abbildung 19: Kristallstruktur von M-MIL-53-FcDC (M = Al, Ga und In), mit Angabe des Linkers (antiperiplanares Konformer), der IBU (Ketten aus *trans*-eckenknüpften MO_6 -Polyedern) und des Porendurchmessers der Verbindungen. Hierbei sind die Aluminiumionen, Sauerstoffatome, Eisenionen und Kohlenstoffatome als türkise, rote, braune bzw. graue Kugeln dargestellt.

5. Die thermische Stabilität der Verbindungen wurde durch VT-PXRD-Messungen getestet. Die chemische Stabilität der Verbindungen wurde mithilfe eines Lösungsmitteltests (anorganische und organische Lösungsmittel) und einer anschließenden pulverdiffraktometrischen Untersuchung charakterisiert. Hierfür wurden organische Lösungsmittel wie z.B. Aceton, Dichlormethan, Acetonitril usw. und wässrige Lösungen mit unterschiedlichen pH-Werten verwendet. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 7 dargestellt. Durch die verschiedenen Experimente wird ersichtlich, dass die thermische und chemische Stabilität mit steigendem Ionenradius des Metallions der Verbindung abnimmt.

Tabelle 7: Übersicht über die thermischen und chemischen Stabilitäten der Verbindungen des MIL-53-Strukturtyps.

Verbindung	Thermische Stabilität / °C	Instabilität in organischen Lösungsmittel	Stabilität in pH-Wert-Bereich
Al-MIL-53-FcDC	400	-	1-12
Ga-MIL-53-FcDC	370	Essigsäure	2-11
In-FcDC-53-FcDC_ <i>a</i>	350	Dichlormethan, Essigsäure	2-11
In-FcDC-53-FcDC_ <i>b</i>	360	-	-

- Die Mikroporosität der Verbindungen konnte mithilfe von N₂-Sorptionmessungen nachgewiesen werden, wobei spezifische Oberflächen nach BET von 110 – 340 m²/g ermittelt werden konnten. Alle gemessenen Sorptionsisotherme der MOFs wiesen einen Typ-I-Verlauf auf.
- Da der Linker FcDC²⁻ redox-aktiv ist, wurden verschiedene spektroskopische Methoden (Mössbauer-, ESR- und UV/VIS Spektroskopie) verwendet, um die Oxidationsstufe des Eisenzentrums in der Ferrocen-Baueinheit zu charakterisieren. Dabei bestätigten die Ergebnisse der Mössbauer- und UV/VIS-Spektroskopie, dass das Eisenzentrum von FcDC²⁻ in der Oxidationsstufe +II vorliegt. Jedoch konnten vernachlässigbare kleine Spuren des oxidierten Linkers durch die ESR-Spektroskopie in fast allen Proben (außer In-MIL-53-FcDC_*a*) nachgewiesen werden.
- Um die Redoxaktivität der MOFs (Redoxpotentiale und Reversibilität) genauer zu untersuchen, wurden qualitative cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt. Hierfür wurden die MOFs auf eine Goldelektrode abgeschieden und anschließend in einem Dreielektrodenaufbau vermessen. Bei dem Redoxprozess von FcDC²⁻ wird Fe(II) zu Fe(III) oxidiert, wobei der Prozess reversibel ist. Für alle vier MOFs konnten reversible Redoxprozesse unter Erhalt der Struktur nachgewiesen werden. Alle Reduktions- bzw. Oxidationssignale der MOFs lagen im nahezu gleichen Potentialbereich von FcDC²⁻. Die intakte Gerüststruktur der MOFs konnte nach den cyclovoltammetrischen Messungen durch eine pulverdiffraktometrische Untersuchung bestätigt werden.

9. Die Verbindung Ga-MIL-53-FcDC zeigt die besondere Eigenschaft der strukturellen Flexibilität in Abhängigkeit des absorbierten Gastmoleküls. Hierfür wurden zwei sterisch anspruchsvolle Adsorptive (Iod und Pyrazin) gewählt, um eine strukturelle Flexibilität des Gerüsts zu induzieren. Der Mechanismus der strukturellen Flexibilität konnte hierbei durch pulverdiffraktometrische Daten der Verbindungen Pyz@Ga-MIL-53-FcDC und I₂@Ga-MIL-53-FcDC analysiert (Tabelle 8) und auf zwei flexible Bereiche in der Kristallstruktur zurückgeführt werden. Der Torsionswinkel zwischen den GaO₆-Oktaedern in der IBU und der Torsionswinkel der Carboxylatgruppen von FcDC²⁻, bezogen auf den aromatischen Ring, führen zu gekippten Ferroceneinheiten in den Kristallstrukturen von Pyz@- und I₂@Ga-MIL-53-FcDC (Abbildung 20).

Tabelle 8: Kristallografische Daten von Ga-MIL-53-FcDC, Pyz@Ga-MIL-53-FcDC und I₂@Ga-MIL-53-FcDC. Die Summenformel, das Kristallsystem und die Raumgruppe werden als SF, KS und RG abgekürzt.

	Ga-MIL-53-FcDC	Pyz@Ga-MIL-53-FcDC	I₂@Ga-MIL-53-FcDC
SF	[Ga(OH)(FcDC)]	[Ga(OH)(FcDC)]·0.5 C ₄ H ₄ N ₂	[Ga(OH)(FcDC)]·0.4 I ₂
KS	Triklin	Triklin	Triklin
RG	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	6.7458(2)	6.6803(4)	6.6864(13)
<i>b</i> [Å]	10.7091(12)	11.3531(9)	11.236(3)
<i>c</i> [Å]	10.7238(11)	10.6257(6)	10.664(3)
α [°]	79.375(7)	84.838(9)	84.105(13)
β [°]	71.443(10)	79.609(9)	77.591(18)
γ [°]	71.703(9)	64.700(7)	65.505(15)
<i>V</i> / Å ³	694.21(12)	716.56(10)	712.0(3)
R _{wp} / %	2.98	2.75	4.03
R _{Bragg} / %	0.84	0.68	1.08
GoF	1.34	1.98	1.87

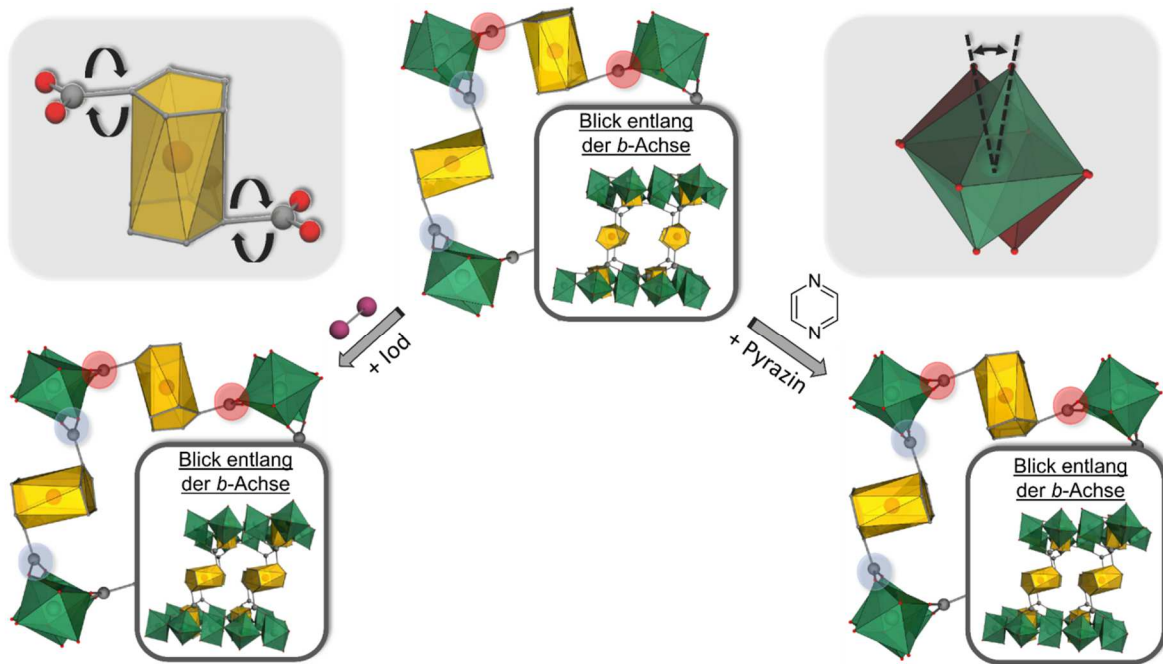


Abbildung 20: Schematische Veranschaulichung der strukturellen Flexibilität von Ga-MIL-53-FeDC unter Adsorption der Gastmoleküle Iod und Pyrazin. Hierbei sind die Gallium- und Eisenionen bzw. Sauerstoff- und Kohlenstoffatome als grüne und braune bzw. rote und graue Kugeln dargestellt.

5.3 Synthese und Charakterisierung von Indium- bzw. Scandium-basierten MOFs und Koordinationspolymeren

Im Rahmen dieser Arbeit konnten außerdem ein Indium-basierter MOF und 1D-Koordinationspolymer bzw. ein Scandium-basiertes 3D-Koordinationspolymer hergestellt werden. Im Vergleich zu den in Kapitel 5.2 beschriebenen MOFs, die im MIL-53-Strukturtyp kristallisieren, stellen CAU-43 ($[\text{In}(\text{OH})(\text{FeC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4)]$), In-FcDC ($[\text{In}(\text{OH})(\text{FeC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4)]$) und CAU-50 ($[\text{Sc}_2(\text{FcDC})_3]$) Beispiele für einen MOF bzw. CPs mit neuen Kristallstrukturen dar. Die Verbindungen wurden bei ähnlichen Synthesebedingungen, wie die im Abschnitt 5.1 angeführten MOFs, hergestellt und weisen strukturell durch die oktaedrische Koordination der M^{3+} -Ionen, welche ebenfalls zu kettenartigen IBUs verknüpft sind, eine Gemeinsamkeit zu den bereits erwähnten Verbindungen auf. Jedoch konnten im Unterschied hierzu bei den Verbindungen In-FcDC und CAU-50 eine größere strukturelle Diversität durch Anwesenheit verschiedener Rotationskonformere von FcDC^{2-} in den jeweiligen Kristallstrukturen beobachtet werden.

1. Die Verbindungen CAU-43, In-FcDC und CAU-50 wurden unter konventionellen lösungsmittelbasierten bzw. solvothermalen Bedingungen synthetisiert. Die Details der Synthesen können der Tabelle 9 entnommen werden.

Tabelle 9: Zusammenfassung der Synthesebedingungen. Dabei sind die Reaktionstemperatur, die Reaktionszeit, das Reaktionsgefäß, das Lösungsmittel, das Metallsalz und der Modulator als RT, RZ, RG, MS und M abgekürzt.

Verbindung	RT / °C	RZ / h	RG	Lösungsmittel	MS:Linker:M
CAU-43	80	2	Duran®Glas	DMF:H ₂ O (1:1)	1:1:-
In-FcDC	130	3	Duran®Glas	H ₂ O	1:1:8.5
CAU-50	95	1.5	Duran®Glas	DMF:H ₂ O (1:1)	1:1:-

2. Die Strukturbestimmung bzw. Strukturverfeinerung von CAU-43 erfolgte aus Röntgenpulverbeugungsdaten. Die Indizierung des Pulverdiffraktogramms von CAU-43 ergab eine monokline Elementarzelle. Auf Basis dieser Zellparameter konnte die anorganische Baueinheit mit direkten Methoden (EXPO2009) bestimmt werden. Die FcDC^{2-} -Linker wurden dem partiellen Strukturmodell in dem Programm Materials Studio hinzugefügt. Anschließend wurde das Strukturmodell durch Kraftfeldrechnungen energetisch optimiert. Abschließend wurde die Kristallstruktur mittels der Rietveld-Methode verfeinert. Die Strukturmodelle für CAU-50 und In-FcDC konnten aus Elektronenbeugungsdaten ermittelt werden. Diese konnten anschließend anhand von Röntgenpulverbeugungsdaten durch Einsatz der Rietveld-Methode verfeinert werden. Die erhaltenen kristallografischen Daten der Verbindungen sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10: Kristallografische Daten von CAU-43, In-FcDC und CAU-50. Die Summenformel, das Kristallsystem, die Raumgruppe und die Elektronenbeugung werden als SF, KS, RG und ED abgekürzt.

	CAU-43	In-FcDC	CAU-50
SF	[In(OH)(FeC ₁₂ H ₈ O ₄)]	[In(OH)(FeC ₁₂ H ₈ O ₄)]	[Sc ₂ (FeC ₁₂ H ₈ O ₄) ₃]
Methode	Rietveld	ED + Rietveld	ED + Rietveld
KS	Monoklin	Orthorhombisch	Orthorhombisch
RG	<i>C2/c</i>	<i>Pbcn</i>	<i>Pnna</i>
<i>a</i> [Å]	15.0084(4)	21.4373(7)	17.4287(5)
<i>b</i> [Å]	15.5347(5)	15.3137(5)	15.2905(5)
<i>c</i> [Å]	13.2889(3)	10.7282(4)	13.2195(5)
<i>α</i> [°]	90	90	90
<i>β</i> [°]	91.393(2)	90	90
<i>γ</i> / °	90	90	90
<i>V</i> / Å ³	3097.41(15)	3521.9(2)	672.5(2)
R _{WP} / %	4.69	5.12	2.5
R _{Bragg} / %	2.52	1.70	1.5
GoF	1.99	2.71	1.8

- Die Struktur von CAU-43 weist Ähnlichkeiten zur Struktur von MIL-53 auf, unterscheidet sich jedoch in der Verknüpfung der InO₆-Oktaeder der IBU (Abbildung 21). Der alternierende *cis-trans*-Verknüpfungsmodus der eckenverknüpften InO₆-Oktaeder führt zu einer gewellten Kette als IBU. Genauso wie in MIL-53 verknüpfen FcDC²⁻-Ionen (antiperiplanare Konformation) eine IBU mit vier weiteren IBUs, was ebenfalls zu kanalartigen Poren führt. Auch im Fall von In-FcDC besteht die eindimensionale IBU aus verknüpften InO₆-Oktaedern, welche jedoch alternierend *trans-trans-cis* eckenverknüpft vorliegen (Abbildung 21). In der Kristallstruktur von In-FcDC sind zwei Rotationskonformere von FcDC²⁻ enthalten. Das antiperiplanare Konformer ($\tau = 180^\circ$) verknüpft zwei benachbarte Ketten aus InO₆-Oktaedern miteinander und das synklinale Konformer ($\tau = 35^\circ$) dient als terminierende Koordinationseinheit entlang einer Kette. Dies führt zu einer Leiterstruktur des 1D-Koordinationspolymers (Abbildung 21). In CAU-50 liegen isolierte ScO₆-Oktaeder vor, die durch Carboxylatgruppen des Linkers zu Ketten verknüpft werden. Die FcDC²⁻-Ionen liegen in der Struktur von CAU-50 in drei verschiedenen Konformationen (antiperiplanare- ($\tau = 177^\circ$), antiklinale gestaffelte- ($\tau = 136^\circ$) und synklinale ekliptische Konformation ($\tau = 44^\circ$)) vor. Die antiperiplanare und antiklinale gestaffelte Konformationen verknüpfen jede IBU zu vier weiteren

IBUs während die synklinal ekliptische Konformation als terminierende Einheit entlang einer IBU koordiniert. Der Blick entlang der *a*-Achse deutet auf Kanäle in der Struktur hin, jedoch konnte keine Porösität durch N₂-Sorptionmessungen nachgewiesen werden (Abbildung 21).

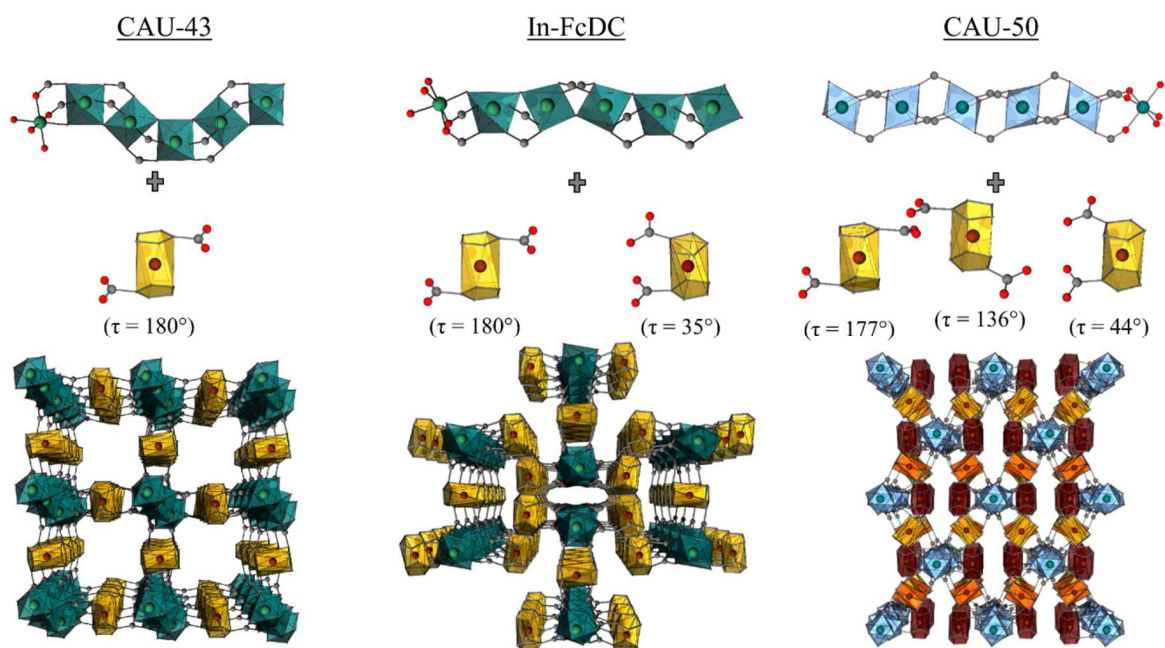


Abbildung 21: IBUs und Struktur der Verbindungen CAU-43 (links; entlang der *c*-Achse), In-FcDC (Mitte; entlang der *c*-Achse) und CAU-50 (rechts; entlang der *a*-Achse). Hierbei sind die Indium-, Eisen- und Scandiumionen bzw. Kohlenstoff- und Sauerstoffatome als grüne, braune und türkise bzw. graue und rote Kugeln dargestellt.

- CAU-43 zersetzt bei 250°C, nachgewiesen mittels VT-PXRD, unter Bildung der Verbindung In-MIL-53-FcDC_b. Die thermische Stabilität der Verbindungen In-FcDC und CAU-50 konnte mit VT-PXRD-Messungen auf 350 °C bzw. 420 °C bestimmt werden.
- Die Mikroporosität von CAU-43 konnte mithilfe von N₂-Sorptionmessungen nachgewiesen werden, wobei eine spezifische Oberfläche nach BET von 355 m²/g ermittelt wurde. Im Fall von In-FcDC und CAU-50 konnten durch N₂-Sorptionmessungen Typ-III-Verläufe der Isothermen gemessen und somit die Unporösität der Kristallstrukturen gegenüber Stickstoff nachgewiesen werden.
- Die Ergebnisse der Mössbauer- und UV/VIS-Spektroskopie bestätigten, dass das Eisenzentrum der FcDC²⁻-Ionen von CAU-43, In-FcDC und CAU-50 in der Oxidationsstufe +II vorliegt. Jedoch konnten vernachlässigbare geringe Spuren des oxidierten Linkers (Fe(III)) durch die ESR-Spektroskopie in den Proben nachgewiesen werden.
- Die Redoxaktivität (Redoxpotentiale und Reversibilität) der drei Verbindungen wurde mithilfe von qualitativen cyclovoltammetrischen Messungen untersucht. Für die drei Verbindungen konnten reversible Redoxprozesse unter Erhalt der Kristallstruktur nachgewiesen werden. Alle Reduktions- bzw. Oxidationssignale der MOFs können auf den Redoxprozess von FcDC²⁻ zurückgeführt werden.

Die Reduktions- bzw. Oxidationssignale des MOFs und der CPs lagen in einem Potentialbereich von 0.68 – 0.80 V bzw. 0.82 – 0.98 V.

6 Ausblick

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit wird ersichtlich, dass mithilfe der hier entwickelten Syntheseprotokolle kristalline Ferrocen-basierte MOFs hergestellt werden konnten. Bei den hier erhaltenen Verbindungen handelt es sich um MOFs und CPs, welche auf dreiwertigen redox-inaktiven Metallionen (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} und Sc^{3+}) basieren. Ein weiterer synthetischer Ansatz könnte zukünftig darin bestehen, weitere zweiwertige- (Zn^{2+} oder Cu^{2+}), dreiwertige- (Bi^{3+} oder Y^{3+}) oder vierwertige Metallionen (Ti^{4+} oder Hf^{4+}) für die Herstellung neuartiger Ferrocen-basierter MOFs, unter Verwendung von FcDC^{2-} , zu verwenden. Die IBUs der in dieser Arbeit erhaltenen Strukturen stellen ausnahmslos kettenartige Baueinheiten dar. Durch die Verwendung anderer Metallionen mit anderen bevorzugten Koordinationsgeometrien und Ladungszahlen könnte die strukturelle Variabilität dieser MOF-Klasse ausgeweitet werden.

Durch den hohen sterischen Anspruch des Linkers FcDC^{2-} werden bei den permanent porösen Verbindungen (M-MIL-53- FcDC ($\text{M} = \text{Al}$, Ga und In) und CAU-43) recht kleine Poren ($3.1 \text{ \AA} - 4.0 \text{ \AA}$) beobachtet. Eine Möglichkeit MOFs mit größeren Porendurchmessern auf Basis des Linkers FcDC^{2-} zu erhalten, könnte darin bestehen einen mixed-linker Syntheseansatz zu verfolgen. Dies könnte durch die zusätzliche Verwendung von herkömmlichen linearen Linkern ($1,4\text{-BDC}^{2-}$ oder $4,4'\text{-BPDC}^{2-}$), aber auch gewinkelten Linkern ($2,5\text{-FDC}^{2-}$, PZDC^{2-} oder $1,3\text{-BDC}^{2-}$), in der Kombination mit FcDC^{2-} gelingen (Abbildung 22). Trotz des zusätzlichen Einsatzes eines herkömmlichen linearen oder gewinkelten Linkers könnten die Eigenschaften (Redoxaktivität und intrinsische Flexibilität) von FcDC^{2-} bei den erhaltenen MOFs eine zentrale Rolle spielen. Zudem könnten die unten dargestellten gewinkelten oder linearen Linker bei erhaltenen mixed-Linker Strukturen dazu dienen, bestimmte äquivalente Rotationskonformere von FcDC^{2-} (ca. gleicher Winkel zwischen Carboxylatgruppe) in den jeweiligen Strukturen partiell zu ersetzen und somit die spezifische Oberfläche des MOFs zu erhöhen.

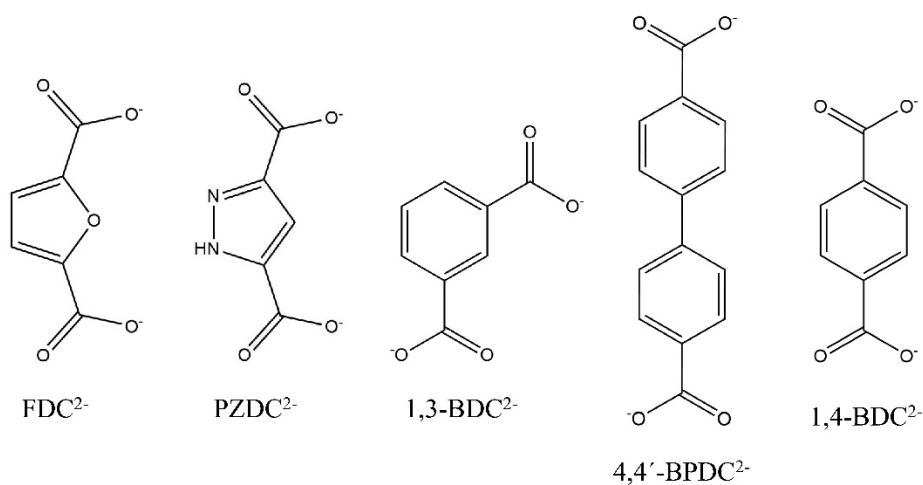


Abbildung 22: Gewinkelte und lineare Linker, welche für mögliche mixed-linker Synthesen zusammen mit FcDC^{2-} verwendet werden könnten.

In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich der ditope Ferrocen-basierte Linker FcDC^{2-} für die Synthese von MOFs verwendet. Als weiterführende Arbeiten könnten andere ditope (CcDC^{2-} oder RcDC^{2-}) oder tetratope Metallocen-basierte Linker (FcTC^{4-} oder RcTC^{4-}) eingesetzt werden, um isostrukturelle MOFs oder MOFs mit neuartigen Strukturen herzustellen (Abbildung 23). Wobei in diesem Zusammenhang erwähnt werden muss, dass diese Linker im Vergleich zu FcDC^{2-} nicht kommerziell erhältlich sind, sondern eigenständig synthetisiert werden müssen.^{195,196} Unter Verwendung von CcDC^{2-} konnten in der Vergangenheit bereits 2D-^{197,198} bzw. ein 3D-Koordinationspolymer¹⁹⁸ hergestellt werden und auf ihre Eigenschaften hin untersucht werden.

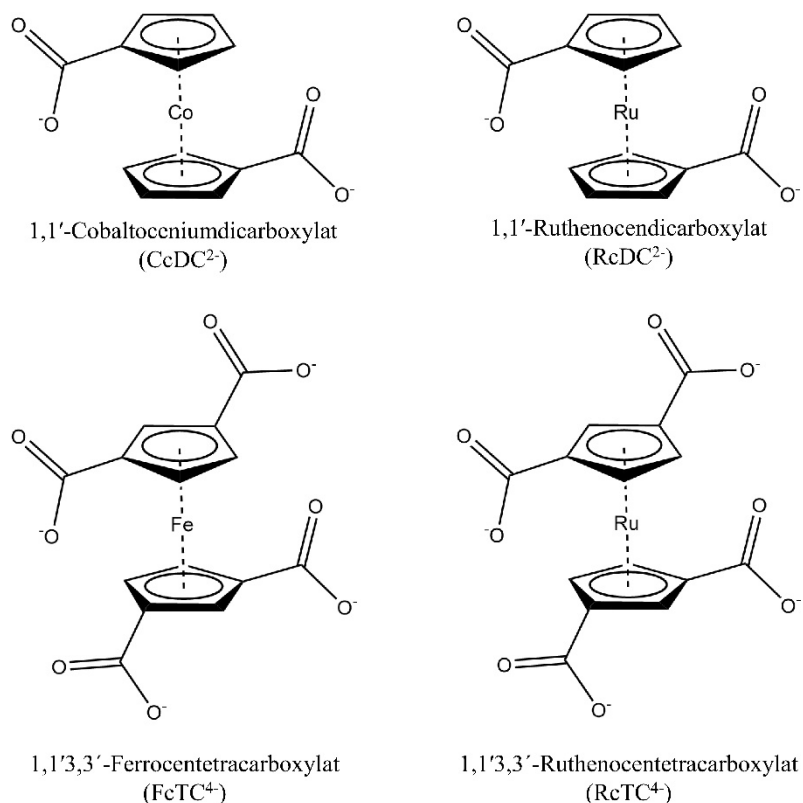


Abbildung 23: Darstellung von weiteren ditopen und tetratopen Metallocen-basierten Carboxylatlinkern.

Mit der Verbindung In-MIL-53- FcDC_a konnte ein redox-aktiver MOF in Form großer Einkristalle hergestellt werden, wobei die stäbchenartigen Kristalle eine Größe von bis zu 100 μm (eine Raumrichtung) erreichen. Mithilfe dieser Einkristalle könnten Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt und untersucht werden, ob die Adsorption von Iod in die Kanäle der Verbindung Auswirkung auf die Leitfähigkeit des MOFs hat. Dies konnte bereits am Beispiel des MOFs MFM-300 durch die Oxidation der Metallionen (V^{III}) in der IBU gezeigt werden.¹⁹⁹ Die potentielle partielle Oxidation des Linkers (FcDC^{2-}) durch Iod (Reduktion zu Polyiodiden) kann somit zu einer höheren Leitfähigkeit des MOFs führen. Durch das Vorhandensein von Einkristallen könnten die strukturellen Änderungen des MOFs genau untersucht werden und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufgestellt und zur genauen Herleitung des potentiellen Leitfähigkeitsmechanismus genutzt werden.

7 Literatur

- 1 S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 276.
- 2 H. Reinsch, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 2016, 4290.
- 3 N. Stock and S. Biswas, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 933.
- 4 H.-C. Zhou, J. R. Long and O. M. Yaghi, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 673.
- 5 O. M. Yaghi, G. Li and H. Li, *Nature*, **1995**, 378, 703.
- 6 C. Janiak and J. K. Vieth, *New J. Chem.*, **2010**, 34, 2366.
- 7 J. Lee, J. Kim and T. Hyeon, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 2073.
- 8 T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli and O. M. Yaghi, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 2633.
- 9 J.-H. Smått, C. Weidenthaler, J. B. Rosenholm and M. Lindén, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 1443.
- 10 Y. Ma, W. Tong, H. Zhou and S. L. Suib, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2000**, 37, 243.
- 11 H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim and O. M. Yaghi, *Science*, **2010**, 329, 424.
- 12 G. Maurin, C. Serre, A. Cooper and G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46, 3104.
- 13 K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2006**, 103, 10186.
- 14 R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, **2008**, 319, 939.
- 15 H. Hayashi, A. P. Côté, H. Furukawa, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Nat. Mater.*, **2007**, 6, 501.
- 16 P. S. Wheatley, P. Chlubná-Eliášová, H. Greer, W. Zhou, V. R. Seymour, D. M. Dawson, S. E. Ashbrook, A. B. Pinar, L. B. McCusker, M. Opanasenko, J. Čejka and R. E. Morris, *Angew. Chem.*, **2014**, 126, 13426.
- 17 R. E. Morris and P. S. Wheatley, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 4966.
- 18 M. Mazur, P. S. Wheatley, M. Navarro, W. J. Roth, M. Položij, A. Mayoral, P. Eliášová, P. Nachtigall, J. Čejka and R. E. Morris, *Nat. Chem.*, **2016**, 8, 58.
- 19 A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger and O. M. Yaghi, *Science*, **2005**, 310, 1166.
- 20 S.-Y. Ding and W. Wang, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 548.
- 21 P. J. Waller, F. Gándara and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2015**, 48, 3053.
- 22 K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, **1982**, 54, 2201.
- 23 M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, **2015**, 87, 1051.
- 24 B. Zdravkov, J. Čermák, M. Šefara and J. Janků, *Open Chem.*, **2007**, 5, 385.
- 25 I. Senkovska and S. Kaskel, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 7089.
- 26 S. Kaskel, *Chem. Ing. Tech.*, **2010**, 82, 1019.
- 27 S. Bauer and N. Stock, *Chem. Unserer Zeit*, **2008**, 42, 12.

- 28 D. Farrusseng, S. Aguado and C. Pinel, *Angew. Chem.*, **2009**, *121*, 7638.
- 29 P. Valvekens, F. Vermoortele and D. de Vos, *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, *3*, 1435.
- 30 L. Zhu, X.-Q. Liu, H.-L. Jiang and L.-B. Sun, *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 8129.
- 31 Y. Zhang, X. Feng, S. Yuan, J. Zhou and B. Wang, *Inorg. Chem. Front.*, **2016**, *3*, 896.
- 32 J.-R. Li, R. J. Kuppler and H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1477.
- 33 J. Dechnik, J. Gascon, C. J. Doonan, C. Janiak and C. J. Sumby, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *129*, 9420.
- 34 S. Ma and H.-C. Zhou, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 44.
- 35 H. Li, K. Wang, Y. Sun, C. T. Lollar, J. Li and H.-C. Zhou, *Mater. Today*, **2018**, *21*, 108.
- 36 V. Stavila, A. A. Talin and M. D. Allendorf, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 5994.
- 37 L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. van Duyne and J. T. Hupp, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1105.
- 38 I. Stassen, N. Burtch, A. Talin, P. Falcaro, M. Allendorf and R. Ameloot, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, 3185.
- 39 A. C. McKinlay, R. E. Morris, P. Horcajada, G. Férey, R. Gref, P. Couvreur and C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 6260.
- 40 N. J. Hinks, A. C. McKinlay, B. Xiao, P. S. Wheatley and R. E. Morris, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2010**, *129*, 330.
- 41 S. Wuttke, M. Lismont, A. Escudero, B. Rungtaweeworanit and W. J. Parak, *Biomaterials*, **2017**, *123*, 172.
- 42 S. Yuan, Y.-P. Chen, J.-S. Qin, W. Lu, L. Zou, Q. Zhang, X. Wang, X. Sun and H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 8912.
- 43 S.-T. Zheng, T. Wu, C. Chou, A. Fuhr, P. Feng and X. Bu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 4517.
- 44 W. Lu, Z. Wei, Z.-Y. Gu, T.-F. Liu, J. Park, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle, M. Bosch and H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 5561.
- 45 K. J. Gagnon, H. P. Perry and A. Clearfield, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1034.
- 46 G. K. H. Shimizu, R. Vaidhyanathan and J. M. Taylor, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1430.
- 47 G. Zhang, G. Wei, Z. Liu, S. R. J. Oliver and H. Fei, *Chem. Mater.*, **2016**, *28*, 6276.
- 48 H. Reinsch, B. Bueken, F. Vermoortele, I. Stassen, A. Lieb, K.-P. Lillerud and D. de Vos, *CrystEngComm*, **2015**, *17*, 4070.
- 49 M. Taddei, *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, *343*, 1.
- 50 K. G. M. Laurier, F. Vermoortele, R. Ameloot, D. E. de Vos, J. Hofkens and M. B. J. Roefsaers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 14488.
- 51 X. Liu, Y. Zhou, J. Zhang, L. Tang, L. Luo and G. Zeng, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*, 20255.
- 52 C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 13519.

-
- 53 D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, C. Serre, G. Férey and J.-S. Chang, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 1537.
- 54 H. Deng, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, B. Wang and O. M. Yaghi, *Science*, **2010**, *327*, 846.
- 55 S. Bahrani, S. A. Hashemi, S. M. Mousavi and R. Azhdari, *Drug Metab. Rev.*, **2019**, *51*, 356.
- 56 T. Loiseau, C. Volkringer, M. Haouas, F. Taulelle and G. Férey, *C. R. Chim.*, **2015**, *18*, 1350.
- 57 L. M. Aguirre-Díaz, D. Reinares-Fisac, M. Iglesias, E. Gutiérrez-Puebla, F. Gándara, N. Snejko and M. Á. Monge, *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, *335*, 1.
- 58 S. Kaskel, *The chemistry of metal-organic frameworks. Synthesis, characterization, and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 1. Auflage, **2016**.
- 59 T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille and G. Férey, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 1373.
- 60 G. Chaplais, A. Simon-Masseron, F. Porcher, C. Lecomte, D. Bazer-Bachi, N. Bats and J. Patarin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 5241.
- 61 C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, E. Elkaïm and A. Vimont, *Dalton Trans.*, **2009**, 2241.
- 62 E. V. Anokhina, M. Vougo-Zanda, X. Wang and A. J. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 15000.
- 63 C. Volkringer, M. Meddouri, T. Loiseau, N. Guillou, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, N. Audebrand and M. Latroche, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 11892.
- 64 Q. Yang, S. Vaesen, M. Vishnuvarthan, F. Ragon, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, G. de Weireld and G. Maurin, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 10210.
- 65 H. Reinsch, M. A. van der Veen, B. Gil, B. Marszalek, T. Verbiest, D. de Vos and N. Stock, *Chem. Mater.*, **2013**, *25*, 17.
- 66 H. Reinsch, S. Waitschat and N. Stock, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 4840.
- 67 C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, N. Audebrand, I. Margiolaki, D. Popov, M. Burghammer and C. Riekel, *Cryst. Growth Des.*, **2009**, *9*, 2927.
- 68 N. Reimer, H. Reinsch, A. K. Inge and N. Stock, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 492.
- 69 M. Gaab, N. Trukhan, S. Maurer, R. Gummaraju and U. Müller, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**, *157*, 131.
- 70 E. Alvarez, N. Guillou, C. Martineau, B. Bueken, B. van de Voorde, C. Le Guillouzer, P. Fabry, F. Nouar, F. Taulelle, D. de Vos, J.-S. Chang, K. H. Cho, N. Ramsahye, T. Devic, M. Daturi, G. Maurin and C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 3664.
- 71 I. Senkovska, F. Hoffmann, M. Fröba, J. Getzschmann, W. Böhlmann and S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**, *122*, 93.
- 72 T. Ahnfeldt, D. Gunzelmann, T. Loiseau, D. Hirsemann, J. Senker, G. Férey and N. Stock, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 3057.
- 73 G. Férey and C. Serre, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1380.
-

- 74 G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 191.
- 75 K. Uemura, R. Matsuda and S. Kitagawa, *J. Solid State Chem.*, **2005**, 178, 2420.
- 76 P. Serra-Crespo, A. Dikhtiarenko, E. Stavitski, J. Juan-Alcañiz, F. Kapteijn, F.-X. Coudert and J. Gascon, *CrystEngComm*, **2015**, 17, 276.
- 77 Y. Liu, J.-H. Her, A. Dailly, A. J. Ramirez-Cuesta, D. A. Neumann and C. M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 11813.
- 78 B. Bueken, F. Vermoortele, D. E. P. Vanpoucke, H. Reinsch, C.-C. Tsou, P. Valvekens, T. de Baerdemaeker, R. Ameloot, C. E. A. Kirschhock, V. van Speybroeck, J. M. Mayer and D. de Vos, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 13912.
- 79 H. Reinsch, R. S. Pillai, R. Siegel, J. Senker, A. Lieb, G. Maurin and N. Stock, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 4179.
- 80 F. Niekel, M. Ackermann, P. Guerrier, A. Rothkirch and N. Stock, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 8699.
- 81 F. Niekel, J. Lannoeye, H. Reinsch, A. S. Munn, A. Heerwig, I. Zizak, S. Kaskel, R. I. Walton, D. de Vos, P. Llewellyn, A. Lieb, G. Maurin and N. Stock, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 4610.
- 82 D. M. D'Alessandro, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 8957.
- 83 J. Calbo, M. J. Golomb and A. Walsh, *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7, 16571.
- 84 R. Horikoshi and T. Mochida, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 2010, 5355.
- 85 D. Astruc, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 2017, 6.
- 86 M.-L. Hu, M. Abbasi-Azad, B. Habibi, F. Rouhani, H. Moghanni-Bavil-Olyaei, K.-G. Liu and A. Morsali, *ChemPlusChem*, **2020**, 85, 2397.
- 87 A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1985**, 24, 1026.
- 88 S. Bauer and N. Stock, *Chem. Unserer Zeit*, **2007**, 41, 390.
- 89 E. Bagherzadeh, S. M. Zebarjad and H. R. M. Hosseini, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 2018, 1909.
- 90 C. Atzori, G. C. Shearer, L. Maschio, B. Civalieri, F. Bonino, C. Lamberti, S. Svelle, K. P. Lillerud and S. Bordiga, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, 9312.
- 91 N. Stock, *Chem. Ing. Tech.*, **2010**, 82, 1039.
- 92 Stoe WinXPow, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **1999**.
- 93 Topas Academics 4.2, Coelho Software, Brisbane, **2007**.
- 94 Material Studio Version 5.0, Accelrys Inc. San Diego, CA, USA, **2009**.
- 95 K. Brandenburg, Diamonds 3.1, Crystal Impact GbR, Bonn, **2018-2021**.
- 96 C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler and P. A. Wood, *J Appl Crystallogr*, **2020**, 53, 226.
- 97 OriginLab Corporation, Origin 2019, Northampton, MA, USA, **2019**.
- 98 A. L. Spek, *Acta crystallogr., Sect. D*, **2009**, 65, 148.
- 99 O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, 42, 339.

- 100A. Altomare, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacobazzo, A. Moliterni and R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, 42, 1197.
- 101W. Kabsch, *Acta crystallogr., Sect. D*, **2010**, 66, 125.
- 102G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **2015**, 71, 3.
- 103G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **2015**, 71, 3.
- 104W. Wan, J. Sun, J. Su, S. Hovmöller and X. Zou, *J. Appl. Crystallogr.*, **2013**, 46, 1863.
- 105J. F. Rusling and S. L. Suib, *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 922.
- 106G. A. Mabbott, *J. Chem. Educ.*, **1983**, 60, 697.
- 107P. T. Kissinger and W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.*, **1983**, 60, 702.
- 108J. Heinze, *Angew. Chem.*, **1984**, 96, 823.
- 109F. Scholz and A. M. Bond, *Electroanalytical Methods. Guide to Experiments and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2. Auflage, **2010**.
- 110N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart and J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.*, **2017**, 95, 197.
- 111B. Speiser, *Chem. Unserer Zeit*, **1981**, 15, 62.
- 112T. Kim, W. Choi, H.-C. Shin, J.-Y. Choi, J. M. Kim, M.-S. Park and W.-S. Yoon, *J. Electrochem. Sci. Technol*, **2020**, 11, 14.
- 113J. A. Cruz-Navarro, F. Hernandez-Garcia and G. A. Alvarez Romero, *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, 412, 213263.
- 114W. Liu and X.-B. Yin, *Trends Anal. Chem.*, **2016**, 75, 86.
- 115A. Morozan and F. Jaouen, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 9269.
- 116Y. Zhang, S. N. Riduan and J. Wang, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, 16419.
- 117L. Wang, Y. Han, X. Feng, J. Zhou, P. Qi and B. Wang, *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 307, 361.
- 118N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, **2003**, 300, 1127.
- 119P. Rönfeldt, H. Reinsch, M. P. M. Poschmann, H. Terraschke and N. Stock, *Cryst. Growth Des.*, **2020**, 20, 4686.
- 120S. Leubner, V. E. G. Bengtsson, K. Synnatschke, J. Gosch, A. Koch, H. Reinsch, H. Xu, C. Backes, X. Zou and N. Stock, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 15995.
- 121M. Köppen, V. Meyer, J. Ångström, A. K. Inge and N. Stock, *Cryst. Growth Des.*, **2018**, 18, 4060.
- 122C. K. Brozek, J. T. Miller, S. A. Stoian and M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 7495.
- 123P. Horcajada, S. Surblé, C. Serre, D.-Y. Hong, Y.-K. Seo, J.-S. Chang, J.-M. Grenèche, I. Margiolaki and G. Férey, *Chem. Commun.*, **2007**, 2820.
- 124C. K. Brozek and M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 12886.
- 125M. K. Leszczyński, A. Kornowicz, D. Prochowicz, I. Justyniak, K. Noworyta and J. Lewiński, *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 4803.

- 126M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 10857.
- 127A. Walsh and C. R. A. Catlow, *Chemphyschem*, **2010**, *11*, 2341.
- 128S. Smolders, K. A. Lomachenko, B. Bueken, A. Struyf, A. L. Bugaev, C. Atzori, N. Stock, C. Lamberti, M. B. J. Roelfsaers and D. E. de Vos, *Chemphyschem*, **2018**, *19*, 373.
- 129J. Jacobsen, A. Ienco, R. D'Amato, F. Costantino and N. Stock, *Dalton Trans.*, **2020**, *49*, 16551.
- 130T. Zhang, Y.-Q. Hu, T. Han, Y.-Q. Zhai and Y.-Z. Zheng, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 15786.
- 131L. Yang, C. Xu, W. Ye and W. Liu, *Sens. Actuators, B*, **2015**, *215*, 489.
- 132M. Lammert, M. T. Wharmby, S. Smolders, B. Bueken, A. Lieb, K. A. Lomachenko, D. de Vos and N. Stock, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 12578.
- 133Á. Szécsényi, G. Li, J. Gascon and E. A. Pidko, *Chem. Sci.*, **2018**, *9*, 6765.
- 134M. Lammert, C. Glißmann and N. Stock, *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 2425.
- 135S. S. Park, E. R. Hontz, L. Sun, C. H. Hendon, A. Walsh, T. van Voorhis and M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 1774.
- 136J. Su, S. Yuan, T. Wang, C. T. Lollar, J.-L. Zuo, J. Zhang and H.-C. Zhou, *Chem. Sci.*, **2020**, *11*, 1918.
- 137T. C. Narayan, T. Miyakai, S. Seki and M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 12932.
- 138S.-L. Suraru and F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 7428.
- 139B. Garai, A. Mallick and R. Banerjee, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 2195.
- 140B. A. Johnson, A. Bhunia, H. Fei, S. M. Cohen and S. Ott, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 2985.
- 141C. R. Wade, M. Li and M. Dincă, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 13377.
- 142P. M. Usov, C. Fabian and D. M. D'Alessandro, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 3945.
- 143P. J. Celis-Salazar, C. C. Epley, S. R. Ahrenholtz, W. A. Maza, P. M. Usov and A. J. Morris, *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 13741.
- 144Z. Zhang, H. Yoshikawa and K. Awaga, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *6*, 16112.
- 145B. Gui, X. Meng, Y. Chen, J. Tian, G. Liu, C. Shen, M. Zeller, D. Yuan and C. Wang, *Chem. Mater.*, **2015**, *27*, 6426.
- 146D. Feng, W.-C. Chung, Z. Wei, Z.-Y. Gu, H.-L. Jiang, Y.-P. Chen, D. J. Darensbourg and H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 17105.
- 147T. Rhauderwiek, K. Wolkersdörfer, S. Øien-Ødegaard, K.-P. Lillerud, M. Wark and N. Stock, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 389.
- 148W. Morris, B. Voloskiy, S. Demir, F. Gándara, P. L. McGrier, H. Furukawa, D. Cascio, J. F. Stoddart and O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 6443.
- 149I. Hod, M. D. Sampson, P. Deria, C. P. Kubiak, O. K. Farha and J. T. Hupp, *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 6302.
- 150Z. Guo and B. Chen, *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 14574.

- 151A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas and J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, 32, 2443.
- 152K. S. Suslick and B. R. Cook, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 200.
- 153X. Li, C. Liu, W. Xing and T. Lu, *J. Power Sources*, **2009**, 193, 470.
- 154E. G. Mik, T. G. van Leeuwen, N. J. Raat and C. Ince, *J. Applied Physiol.*, **2004**, 97, 1962.
- 155M. Sinaasappel and C. Ince, *J. Applied Physiol.*, **1996**, 81, 2297.
- 156L. Braglia, E. Borfecchia, K. A. Lomachenko, A. L. Bugaev, A. A. Guda, A. V. Soldatov, B. T. L. Bleken, S. Øien-Ødegaard, U. Olsbye, K. P. Lillerud, S. Bordiga, G. Agostini, M. Manzoli and C. Lamberti, *Faraday Discuss.*, **2017**, 201, 265.
- 157L. Braglia, E. Borfecchia, L. Maddalena, S. Øien, K. A. Lomachenko, A. L. Bugaev, S. Bordiga, A. V. Soldatov, K. P. Lillerud and C. Lamberti, *Catal. Today*, **2017**, 283, 89.
- 158S. Øien, G. Agostini, S. Svelle, E. Borfecchia, K. A. Lomachenko, L. Mino, E. Gallo, S. Bordiga, U. Olsbye, K. P. Lillerud and C. Lamberti, *Chem. Mater.*, **2015**, 27, 1042.
- 159M. Meilikhov, K. Yusenko and R. A. Fischer, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 10990.
- 160I. Hod, W. Bury, D. M. Gardner, P. Deria, V. Roznyatovskiy, M. R. Wasielewski, O. K. Farha and J. T. Hupp, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, 6, 586.
- 161M. Meilikhov, K. Yusenko and R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 9644.
- 162J. E. Halls, A. Hernán-Gómez, A. D. Burrows and F. Marken, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 1475.
- 163K. Heinze and H. Lang, *Organometallics*, **2013**, 32, 5623.
- 164E. Riedel and R. Alsfasser, *Moderne anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, 3. Auflage., **2007**.
- 165H. Jungbluth and G. Lohmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1999**, 47, 532.
- 166C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 6. Auflage, **2008**.
- 167R. C. J. Atkinson, V. C. Gibson and N. J. Long, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 313.
- 168L.-X. Dai, T. Tu, S.-L. You, W.-P. Deng and X.-L. Hou, *Acc. Chem. Res.*, **2003**, 36, 659.
- 169R. Gómez Arrayás, J. Adrio and J. C. Carretero, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 7674.
- 170S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh and J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.*, **2013**, 85, 1715.
- 171M. Khrizanforov, R. Shekurov, V. Miluykov, L. Gilmanova, O. Kataeva, Z. Yamaleeva, T. Gerasimova, V. Ermolaev, A. Gubaidullin, A. Laskin and Y. Budnikova, *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 16986.
- 172V. Khrizanforova, R. Shekurov, V. Miluykov, M. Khrizanforov, V. Bon, S. Kaskel, A. Gubaidullin, O. Sinyashin and Y. Budnikova, *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 2794.
- 173R. Shekurov, V. Miluykov, O. Kataeva, D. Krivolapov, O. Sinyashin, T. Gerasimova, S. Katsyuba, V. Kovalenko, Y. Krupskaya, V. Kataev, B. Büchner, I. Senkovska and S. Kaskel, *Cryst. Growth Des.*, **2016**, 16, 5084.
- 174R. Shekurov, V. Khrizanforova, L. Gilmanova, M. Khrizanforov, V. Miluykov, O. Kataeva, Z. Yamaleeva, T. Burganov, T. Gerasimova, A. Khamatgalimov, S. Katsyuba, V. Kovalenko, Y.

- Krupskaya, V. Kataev, B. Büchner, V. Bon, I. Senkovska, S. Kaskel, A. Gubaidullin, O. Sinyashin and Y. Budnikova, *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 3601.
- 175S. O. Strekalova, R. P. Shekurov, L. H. Gilmanova, T. P. Gerasimova, V. V. Grinenko, A. I. Kononov, E. L. Dolengovski, Y. H. Budnikova and M. N. Khrizanforov, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2019**, 194, 571.
- 176F. H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **2002**, 58, 380.
- 177V. Chandrasekhar and R. Thirumoorthi, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 2684.
- 178X.-D. Du, W. Zheng, X.-H. Yi, J.-P. Zhao, P. Wang and C.-C. Wang, *CrystEngComm*, **2018**, 20, 2608.
- 179V. Chandrasekhar and R. K. Metre, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 11684.
- 180G. Dong, M. Hong, D. Chun-ying, L. Feng and M. Qing-jin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 2593.
- 181R. Rajak, M. Saraf, S. K. Verma, R. Kumar and S. M. Mobin, *Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 16065.
- 182K. Hirai, H. Uehara, S. Kitagawa and S. Furukawa, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 3924.
- 183J. Kühnert, T. Rüffer, P. Ecorchard, B. Bräuer, Y. Lan, A. K. Powell and H. Lang, *Dalton Trans.*, **2009**, 4499.
- 184R. Rajak, M. Saraf, A. Mohammad and S. M. Mobin, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5, 17998.
- 185G. Dong, Z. Bing-guang, D. Chun-ying, C. Xin and M. Qing-jin, *Dalton Trans.*, **2003**, 282.
- 186G. Dong, L. Yu-Ting, D. Chun-ying, M. Hong and M. Qing-jin, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 2519.
- 187Y.-Y. Yang and W.-T. Wong, *Chem. Commun.*, **2002**, 2716.
- 188M. L. Ospina-Castro, A. Reiber, G. Jorge, E. E. Ávila and A. Briceño, *CrystEngComm*, **2017**, 19, 758.
- 189Z. Deng, H. Yu, L. Wang, J. Liu and K. J. Shea, *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7, 15975.
- 190R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1970**, 26, 1046.
- 191A. D. Burrows, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 1449.
- 192J. Benecke, S. Mangelsen, T. A. Engesser, T. Weyrich, J. Junge, N. Stock and H. Reinsch, *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 16737.
- 193J. Benecke, E. S. Grape, A. Fuß, S. Wöhlbrandt, T. A. Engesser, A. K. Inge, N. Stock and H. Reinsch, *Inorg. Chem.*, **2020**, 59, 9969.
- 194J. Benecke, A. Fuß, T. A. Engesser, N. Stock and H. Reinsch, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, 2021, 713.
- 195J. E. Sheats and M. D. Rausch, *J. Org. Chem.*, **1970**, 35, 3245.
- 196J. Hein and J. Klett, *Synthesis*, **2019**, 51, 407.
- 197M. Kondo, Y. Hayakawa, M. Miyazawa, A. Oyama, K. Unoura, H. Kawaguchi, T. Naito, K. Maeda and F. Uchida, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 5801.
- 198F. Kettner, M. Kischel and H. Krautscheid, *CrystEngComm*, **2013**, 15, 8437.

- 199X. Zhang, I. da Silva, R. Fazzi, A. M. Sheveleva, X. Han, B. F. Spencer, S. A. Sapchenko, F. Tuna, E. J. L. McInnes, M. Li, S. Yang and M. Schröder, *Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 14145.

III Anhang

8 SI zu “A porous and redox active ferrocenedicarboxylic acid based aluminium MOF with a MIL-53 architecture”

Supporting Information

A porous and redox active ferrocenedicarboxylic acid based aluminium MOF with MIL-53-architecture.

Jannik Benecke, Sebastian Mangelsen, Tobias Engesser, Thomas Weyrich, Jannik Junge, Norbert Stock, and Helge Reinsch*

Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-Universität, Max-Eyth Straße 2, D-24118 Kiel, Germany.

Index

1 Experimental	3
1.1 Chemicals.....	3
1.2 Synthesis.....	3
1.3 Characterisation	5
1.3.1 Powder X-Ray Diffraction	5
1.3.2 IR Spectroscopy	5
1.3.3 UV/VIS Spectroscopy	5
1.3.4 ¹ H-NMR Spectroscopy	5
1.3.5 EDX and ESEM	5
1.3.6 Optical Microscopy	5
1.3.7 Elemental Analysis.....	5
1.3.8 Thermogravimetry.....	5
1.3.9 N ₂ - and H ₂ O-Sorption Measurements	5
1.3.10 ESR Spectroscopy	5
1.3.11 Mößbauer Spectroscopy	5
1.3.12 Cyclic Voltammetry	6
1.4 Rietveld Refinement.....	6
2 XRD-and VTXRD Measurements.....	7
3 Crystal Structure of Al-MIL-53-FcDC.....	8
4 SEM Micrographs and EDX Measurements.....	10
5 IR-Spectroscopy	12
6 Thermogravimetry.....	14
7 PRXD Measurement after Sorption- and TG- experiments	16
8 CHN-Analysis	17
9 ¹ HNMR Spectroscopy	18

10 Chemical Stability of Al-MIL-53-FcDC.....	19
11 Additional Data Cyclic Voltammetry	20
12 References.....	21

1 Experimental

1.1 Chemicals

All chemicals are commercially available and were used as received. It should be mentioned that the synthesis of Al-MIL-53-FcDC works particularly well with the linker molecule purchased from Alfa Aesar. In Table 1 the used chemicals are listed.

Tab. S1 List of used chemicals with supplier and purity level.

Chemical	Producer	Purity Level
Acetone	Walter	pure
Acetonitrile	Fischer	99%
Aluminum(III)sulfate 18-hydrate	Kraft	pure
DMF	Grüssing	pure
Acetic Acid	VWR	99 %
1,1-Ferrocenedicarboxylic Acid	Alfa Aesar	99 %
NaOD in D ₂ O (40 %)	Deutero	-
Nafion (in aliphatic alcohols and water(5 wt.%))	Sigma Aldrich	-

1.2 Synthesis

The compound Al-MIL-53-FcDC-as was synthesised employing a molar ratio of 1:1 for H₂FcDC (11.3 mg, 0.0412 mmol) and aluminum sulfate octadeca-hydrate (27.3 mg, 0.0412 mmol). The reactants were placed in a Duran®-glass reactor (Volume 4 mL). A mixture of water (300 µL) and DMF (300 µL) was added. In the next step 10 µL (0.175 mmol) of acetic acid and a magnetic stirring bar were placed in the Duran®-glass reactor. A scale up of the synthesis of Al-MIL-53-FcDC could also be achieved. For this approach, a larger Duran®-glass reactor (8 mL) was used. The synthesis mixture was composed of the starting materials H₂FcDC (56.5 mg, 0.2060 mmol) und Al₂(SO₄)₃ · 18 H₂O (137.0 mg, 0.2060 mmol), the modulator acetic acid (50 µL, 0.875 mmol) and the solvent mixture, consisting of water (1.5 mL) and DMF (1.5 mL). The reactors were sealed and placed in an aluminium block (Fig S1) and heated up to 95°C for 90 min under stirring. After cooling down, the reaction products were filtered off and the obtained light brown powders were washed with a mixture of DMF and water (1:1 ratio). In addition to a fine powder, a second reaction product of Al-MIL-53-FcDC with a different morphology was obtained, which formed agglomerated at the inner site of the glass reactor (Fig S1 right). This product was removed manually and also washed with the DMF/water mixture. Characterisation by PXRD, elemental analysis, IR spectroscopy and thermogravimetry showed only subtle differences between the different morphologies, nevertheless the further experiments discussed in the manuscript were carried out exclusively using the fine powder.

For the CV experiment the MOF was deposited in a matrix of the copolymer Nafion on the gold electrode. Therefore, the MOF (8 mg) was dispersed in a solution consisting of ethanol, water and Nafion (1 mL, 6 mL and 30 µL, respectively) in an ultrasonic bath. Afterwards a liquid film of the MOF dispersion was deposited on the electrode and dried in air over night. This procedure was repeated twice.

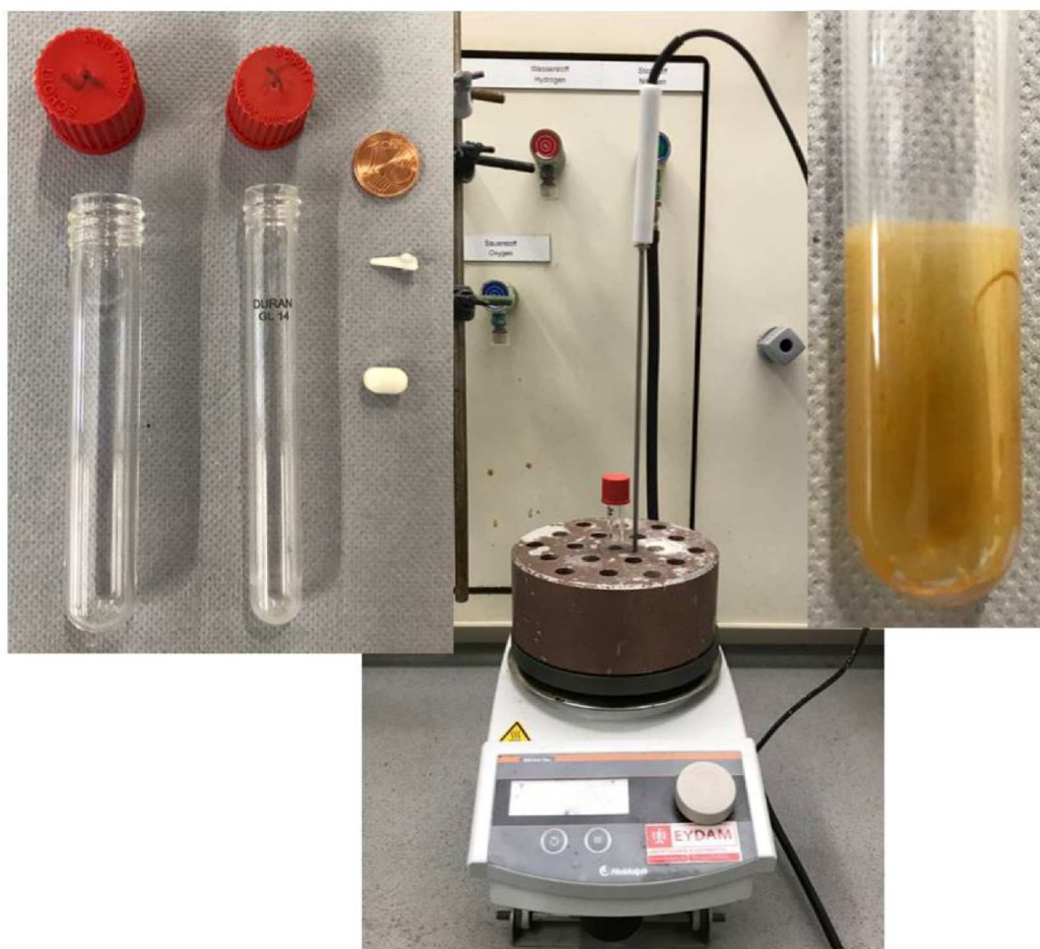


Fig. S1 Left: Photography of the used Duran® glass reactors (left: 8 mL and right 4 mL) with the respective magnetic stirring bar and the red sealing caps. Centre: Photography of the set up with the used heating plate and aluminium block. Right: Photography of the reactor with agglomerated reaction product.

1.3 Characterisation

1.3.1 Powder X-Ray Diffraction

Different powder diffractometers were used in this work. For high resolution and PXRD pattern measurements after sorption and thermogravimetric experiments, a STOE Stadi-MP powder diffractometer (Cu K α 1 radiation) was used. Furthermore, the variable temperature (VT) PXRD measurements were performed in transmission geometry with a STOE Stadi-P combi powder diffractometer (Cu K α 1 radiation) equipped with a capillary furnace. Therefore the samples were placed in a 0.5 mm quartz capillary. The PXRD experiment of the MOF deposited on gold electrode was performed with a Panalytical X'Pert Pro MPD equipped with Göbel mirror and a PIXCel 1D using Cu K α radiation in reflection geometry.

1.3.2 IR Spectroscopy

The IR Spectra of the samples were recorded with a Bruker ALPHA-FT-IR A220/D-01 spectrometer using an ATR-unit.

1.3.3 UV/VIS Spectroscopy

The UV/VIS spectra were recorded with an Agilent UV/VIS-NIR-spectrometer in reflection geometry. Prior to the measurement the powders were mixed with BaSO₄.

1.3.4 ¹H-NMR Spectroscopy

The ¹H-NMR spectra of the samples were recorded on a Bruker DRX 500 spectrometer. For the measurements the samples were dissolved in a 10% NaOD / D₂O-solution.

1.3.5 EDX and ESEM

The EDX measurements were performed with a Gemini Ultra55Plus analyser equipped with an Oxford SD-Detector. Micrographs were recorded using a Philips ESEM XL 30.

1.3.6 Optical Microscopy

The pictures of MOF coated gold electrodes were recorded with a Olympus BX50 microscope.

1.3.7 Elemental Analysis

CHNS contents were determined with a HEKAtech Euro EA Elemental Analyser.

1.3.8 Thermogravimetry

The thermogravimetric measurements were performed using a NETZSCH STA 409 CD analyser. The flow of air was adjusted to 75 mL/min. The heating rate for the TG measurement amounts to 4°C/min.

1.3.9 N₂- and H₂O-Sorption Measurements

The sorption experiments were performed with a BEL Japan Inc. BELSORP-max (Nitrogen (77 K) and water vapour (298 K)).

1.3.10 ESR Spectroscopy

All ESR spectra were measured with a Bruker EMXplus spectrometer with a PremiumX microwave bridge and a Bruker HQ X-Band cavity. The measured experiments were performed at X-Band microwave radiation of 9.86 GHz. For the measurement, the powder was measured in solid state at room temperature.

1.3.11 Mößbauer Spectroscopy

The Mößbauer spectrum was measured on a custom made Mößbauer spectrometer. The spectrum was recorded in linear transmission geometry. As the power unit, the "Mößbauer Drive System MR206A" and the "Mößbauer Velocity Transducer MVT-1000" from the company "Wissenschaftliche

Elektronik GmbH" in Starnberg were used. As the source of radiation, ^{57}Co in a Rhodium matrix with a starting activity of 25mCi was used. All shifts are denoted relative to α -iron. The resulting spectra were fitted with the software FitSuite 1.0.4.

1.3.12 Cyclic Voltammetry

The cyclic voltammograms were measured on an EG&G Princeton Applied Research/Model 273A using an Ag rod as a pseudo reference electrode and Pt as counter electrode. The MOF coated gold electrode consists of a glass substrate with a 50°Å titanium adlayer and a 200 nm evaporated gold film on the surface. A solution of 0.1 M NaPF₆ in acetonitrile was used as electrolyte. As reference a minute amount of ferrocene was dissolved in the electrolyte and a CV was recorded with a blank gold electrode.

1.4 Rietveld Refinement

While the PXRD pattern of the activated sample matches also with higher symmetry than triclinic, a refinable structural model could be only set up in *P*-1 symmetry. A triclinic cell matching with the pattern was identified by indexing with TOPAS academic ($a = 6.652(2)$, $b = 10.652(2)$, $c = 10.674(3)$ Å and $\alpha = 79.32(2)$, $\beta = 71.79(2)$, $\gamma = 71.81(2)$ °).³ Using the crystal structure of the related triclinic framework of CAU-13 as starting point, the linker molecules were replaced by ferrocene, the indexed parameters were imposed and the thus obtained structural model was optimised by force-field calculations using Materials Studio.¹ This initially obtained model could be refined by Rietveld methods using TOPAS academics.³ The organic moieties were refined as rigid bodies, while all other atoms were freely refined, using only distance restraints. Some residual electron density inside the pores was attributed to oxygen atoms with refinable occupancy, representing any kind of guest molecule. In addition, a slight preferred orientation along [001] was also taken into account. The final Rietveld plot is shown in the manuscript while some relevant parameters are summarised below in Section 3.

2 XRD-and VTXRD Measurements

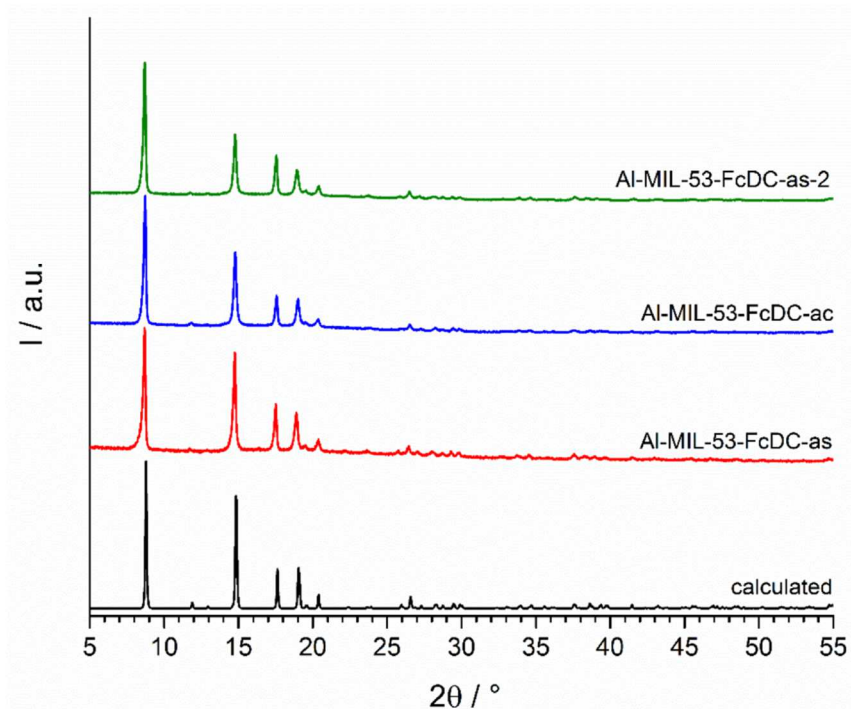


Fig. S2 Calculated PXRD pattern for the title compound (black) and experimental PXRD patterns for as synthesised Al-MIL-53-FcDC-as (red), activated Al-MIL-53-FcDC-ac (blue) and Al-MIL-53-FcDC-as-2 (green), representing the product grown on the reactor walls.

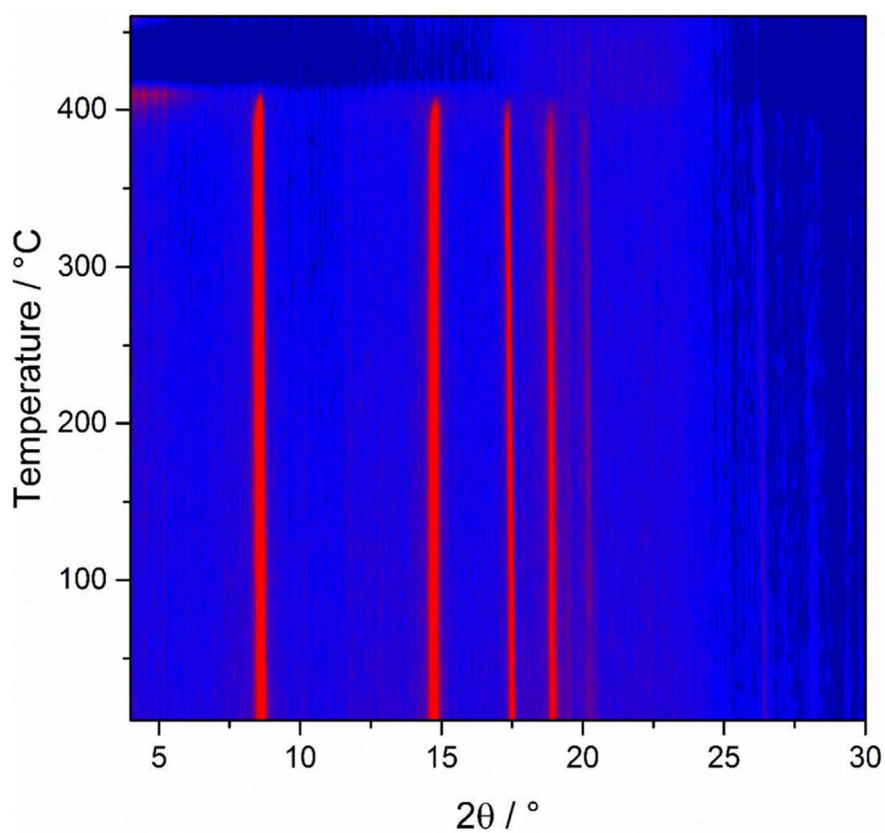


Fig. S3 Results of the variable temperature powder x-ray diffraction investigation of Al-MIL-53-FcDC. The sample was heated up in steps of 10 $^\circ\text{C}$ between 30 $^\circ\text{C}$ and 460 $^\circ\text{C}$.

3 Crystal Structure of Al-MIL-53-FcDC

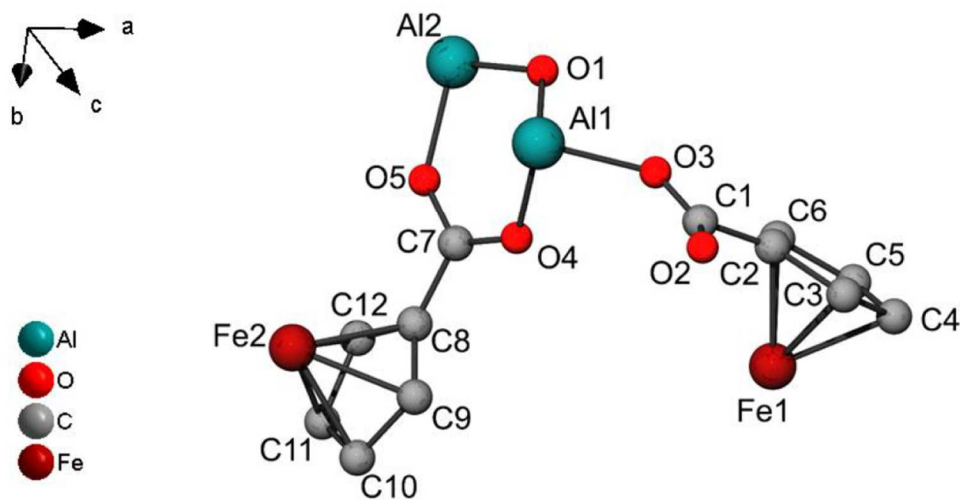


Fig S4 Asymmetric unit of Al-MIL-53-FcDC. For the sake of clarity, the guest atoms are not shown.

Tab. S2 Rietveld refinement data for Al-MIL-53-FcDC.

Formula	$[\text{Al}(\text{OH})(\text{FeC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4)] \cdot 1\text{H}_2\text{O}$
Crystal System	Triclinic
Space Group	$P\bar{1}$
$a / \text{\AA}$	6.6261(5)
$b / \text{\AA}$	10.620(2)
$c / \text{\AA}$	10.642(2)
$\alpha / ^\circ$	79.896(13)
$\beta / ^\circ$	71.512(13)
$\gamma / ^\circ$	71.851(16)
$V / \text{\AA}^3$	672.5(2)
$R_{\text{WP}} / \%$	2.4
$R_{\text{Exp}} / \%$	1.4
$R_{\text{Bragg}} / \%$	0.6
GoF	1.8

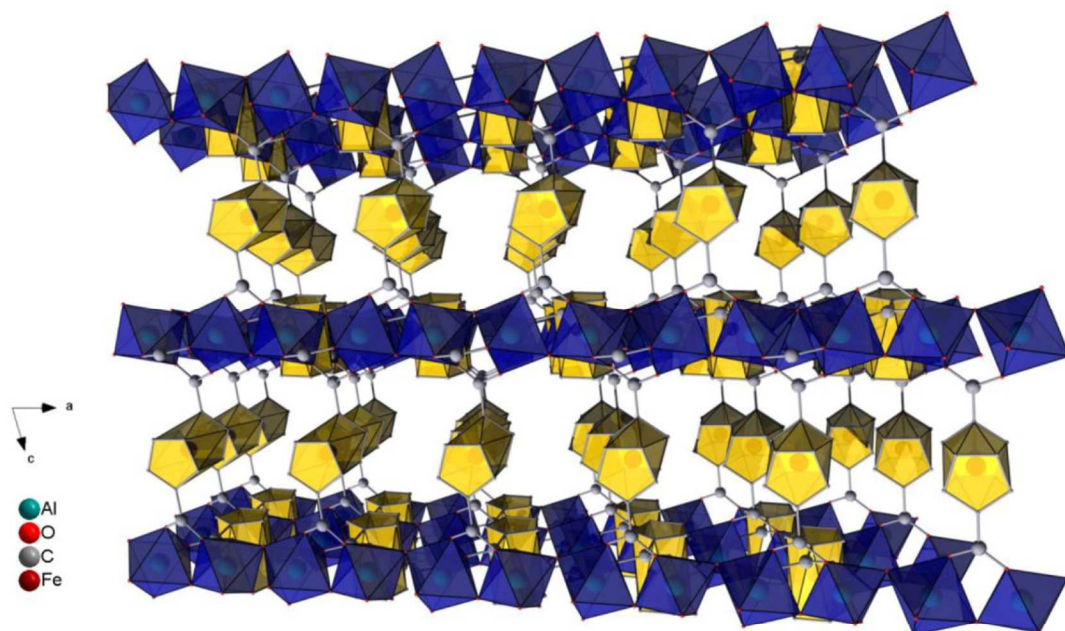


Fig. S5 Representation of the structure of Al-MIL-53-FcDC seen along the *b*-axis.

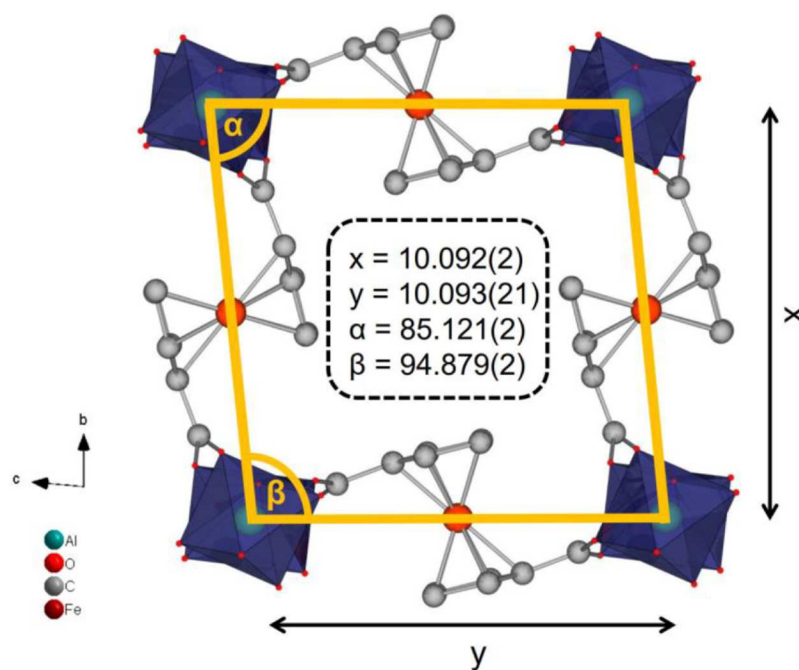


Fig. S6 Representation of distances and angles between the IBUs in the structure of Al-MIL-53-FcDC.

Tab. S3 Comparison of the distances and angles between the IBUs of the phases Al-MIL-53-FcDC, Al-MIL-53*ht* und Al-MIL-53*lt*.²

Angle or Distance	Al-MIL-53-FcDC	Al-MIL-53 <i>ht</i>	Al-MIL-53 <i>lt</i>
a / Å	10.092(2)	10.515(13)	10.233(211)
b / Å	10.093(21)	10.515(13)	10.233(211)
α / °	85.121(2)	75.077(1)	43.672(146)
β / °	94.879(3)	104.934(1)	136.328(217)

4 SEM Micrographs and EDX Measurements

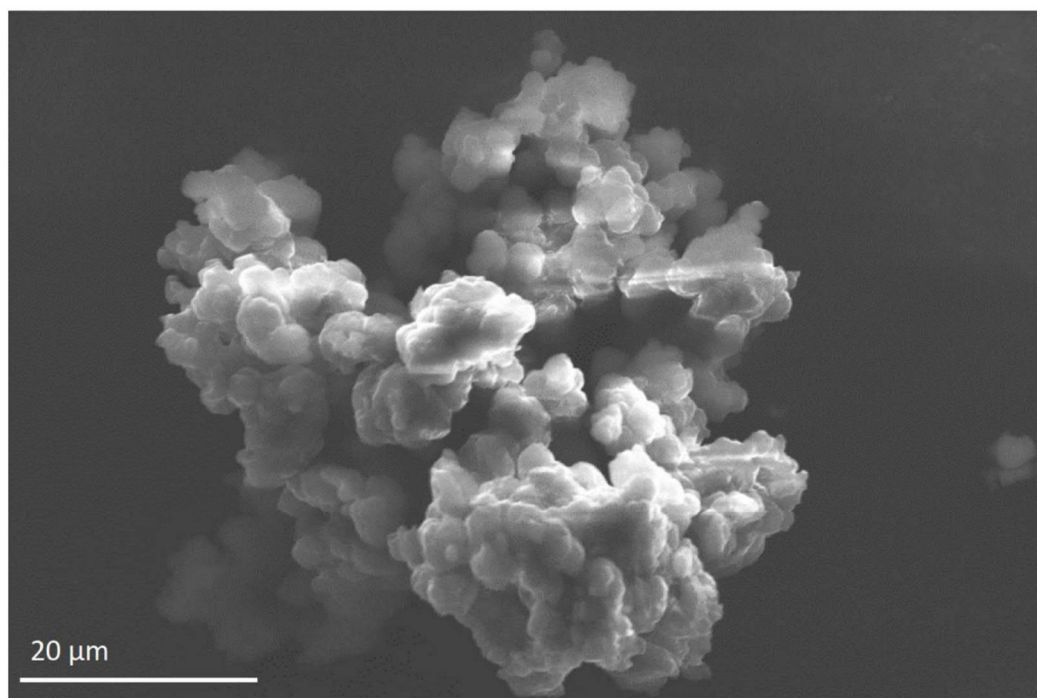


Fig. S7 SEM-micrograph of Al-MIL-53-FcDC-as.

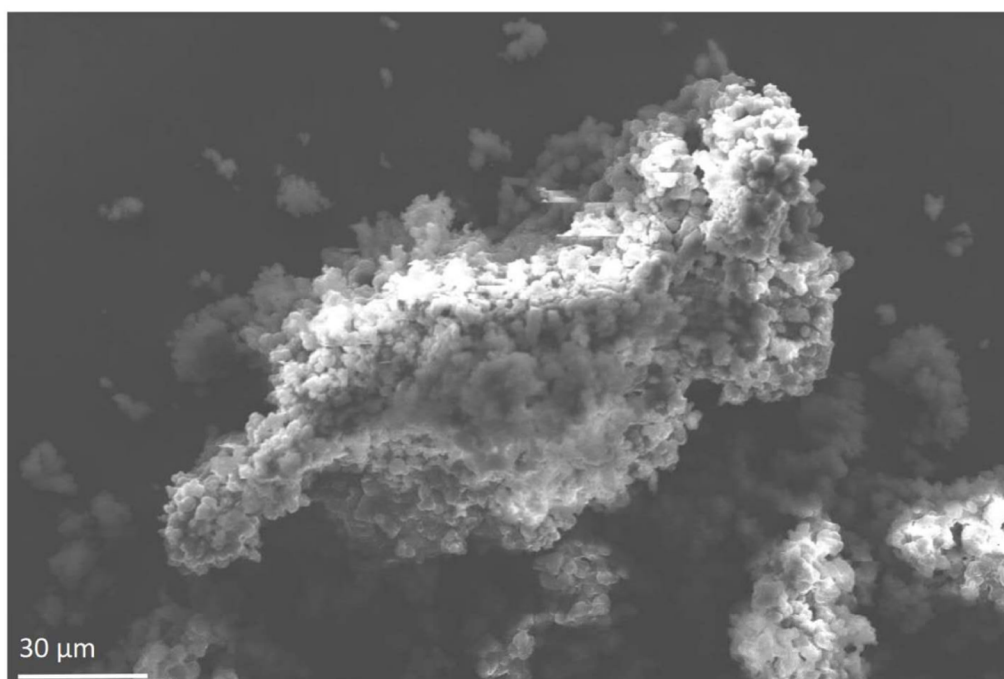


Fig. S8 SEM-micrograph of Al-MIL-53-FcDC-as.



Fig. S9 SEM-micrograph of Al-MIL-53-FcDC-as-2 grown on the reactor wall.

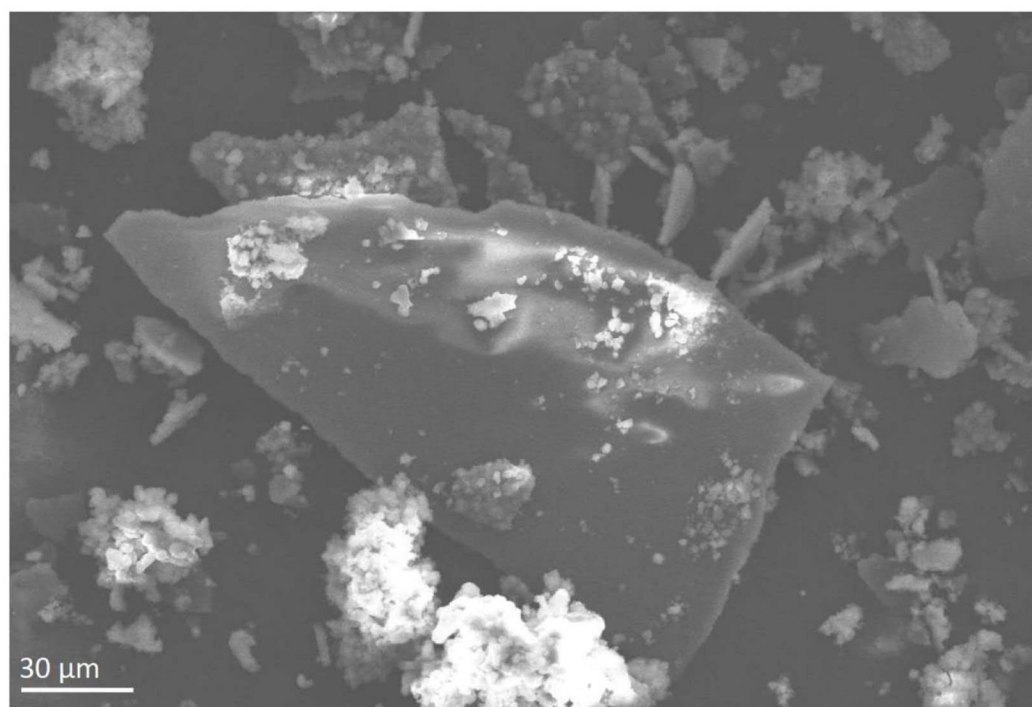
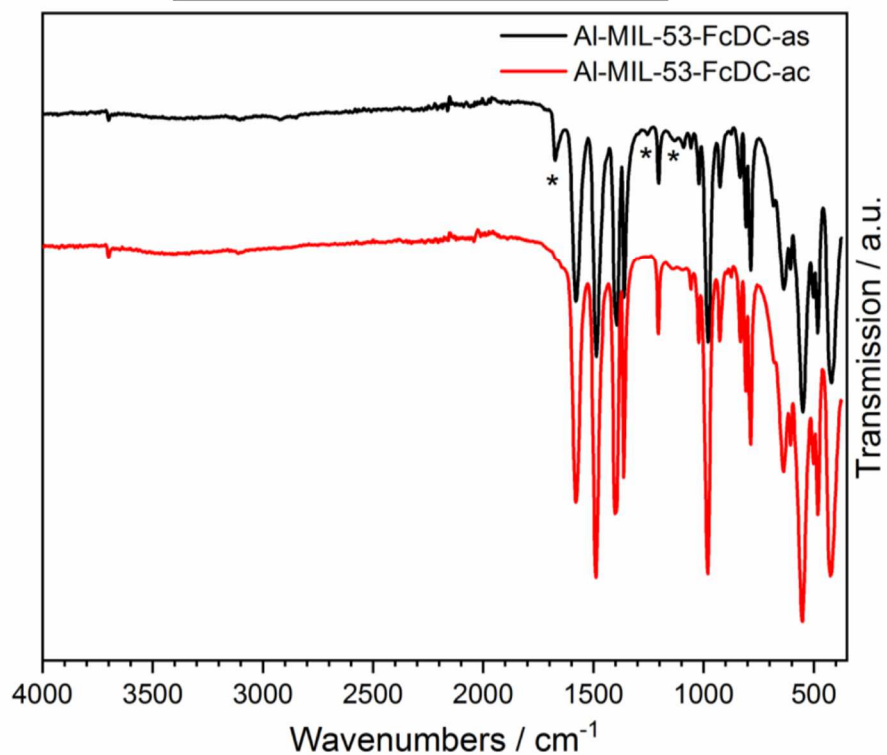


Fig. S10 SEM-micrograph of Al-MIL-53-FcDC-as-2 grown on the reactor wall.

5 IR-Spectroscopy

Tab. S4 Assignment of bands observed in the IR spectrum of Al-MIL-53-FcDC-as and Al-MIL53-FcDC-ac.

Infrared Bands / cm^{-1}	Vibrations
3701	$\nu\text{O-H}$
1674	$\nu\text{C=O DMF}$
1578	$\nu\text{C-O-O}$
1393	$\nu\text{C=C}$
1359	$\nu\text{C-O-O}$
1254	$\nu\text{N-CH}_3$
1205	$\delta\text{C-H}$
1091	$\nu\text{N-CH}_3$
981	$\delta\text{C-H}$

**Fig. S11** IR spectra of Al-MIL-53-FcDC-as and Al-MIL-53-FcDC-ac. The asterisks are indicating the absorption bands of DMF.

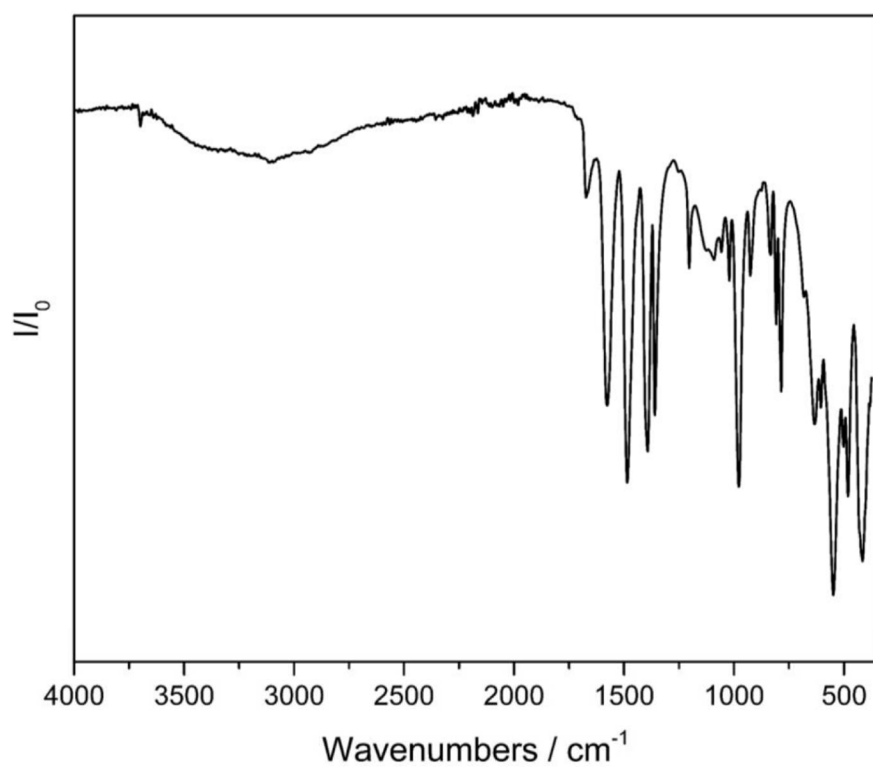
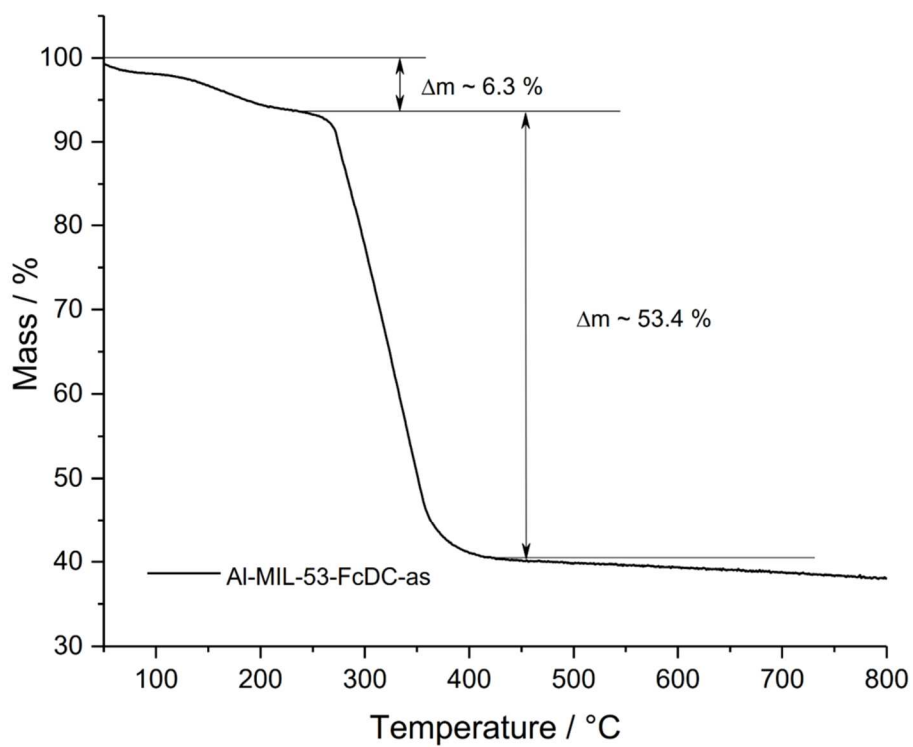
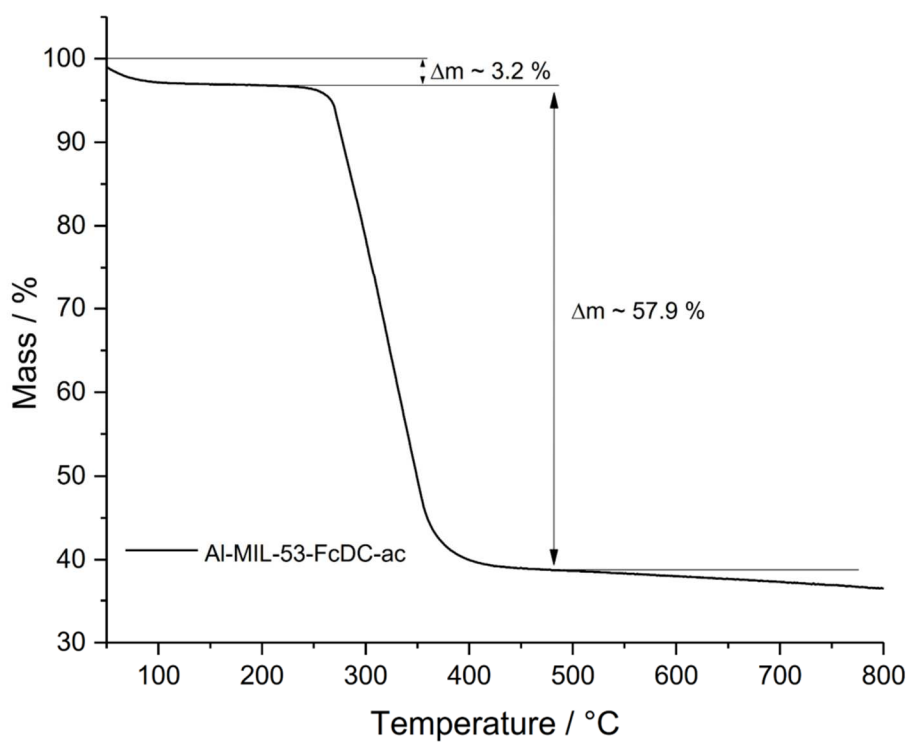


Fig. S12 IR spectrum of Al-MIL53-FcDC-as-2 grown on the reactor wall.

6 Thermogravimetry

**Fig. S13** TG curve of Al-MIL-53-FcDC-as.**Fig. S14** TG curve of Al-MIL-53-FcDC-ac

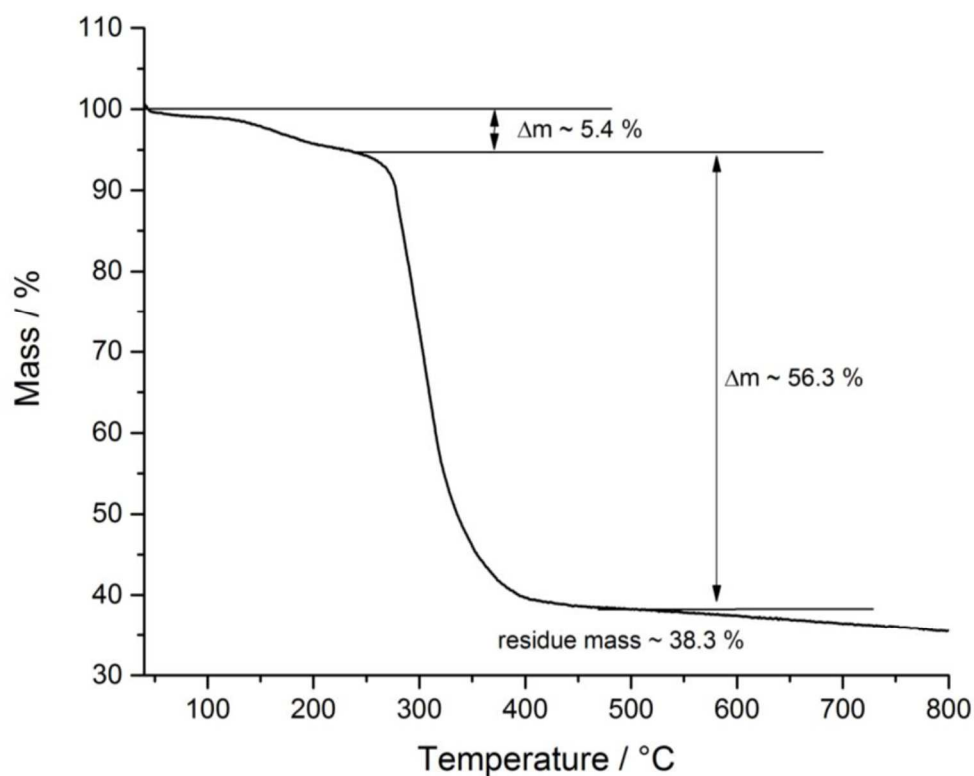


Fig. S15 TG curve of Al-MIL-53-FcDC-as-2.

Tab. S5 Comparison of the measured and calculated mass losses observed in the TG curves of Al-MIL-53-FcDC-as, Al-MIL-53-FcDC-ac and Al-MIL-53-FcDC-as-2.

TG	Measured/ %	Calculated / %	
Al-MIL-53FcDC-as			
Step 1	6.30	6.70	$0.25 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0.25 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$
Step 2	53.4	54.7	Linker decomposition
Residue	40.3	38.6	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$
Al-MIL-53FcDC-ac			
Step 1	3.20	2.80	$0.5 \text{ H}_2\text{O}$
Step 2	57.9	57.0	Linker decomposition
Residue	38.9	40.3	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$
Al-MIL-53FcDC-ac2			
Step 1	5.4	6.70	$1 \text{ H}_2\text{O}$
Step 2	56.3	54.7	Linker decomposition
Residue	38.3	38.6	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$

7 PRXD Measurement after Sorption- and TG- experiments

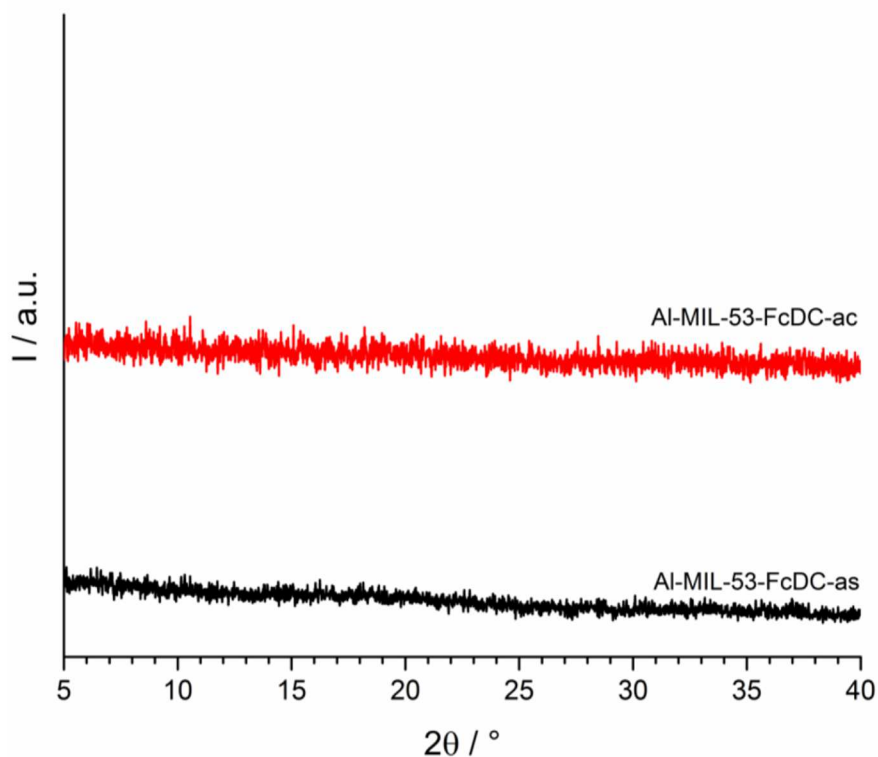


Fig. S16 PXRD patterns of the thermogravimetric residues of Al-MIL-53-FcDC-as (black) and Al-MIL-53-FcDC-ac (red).

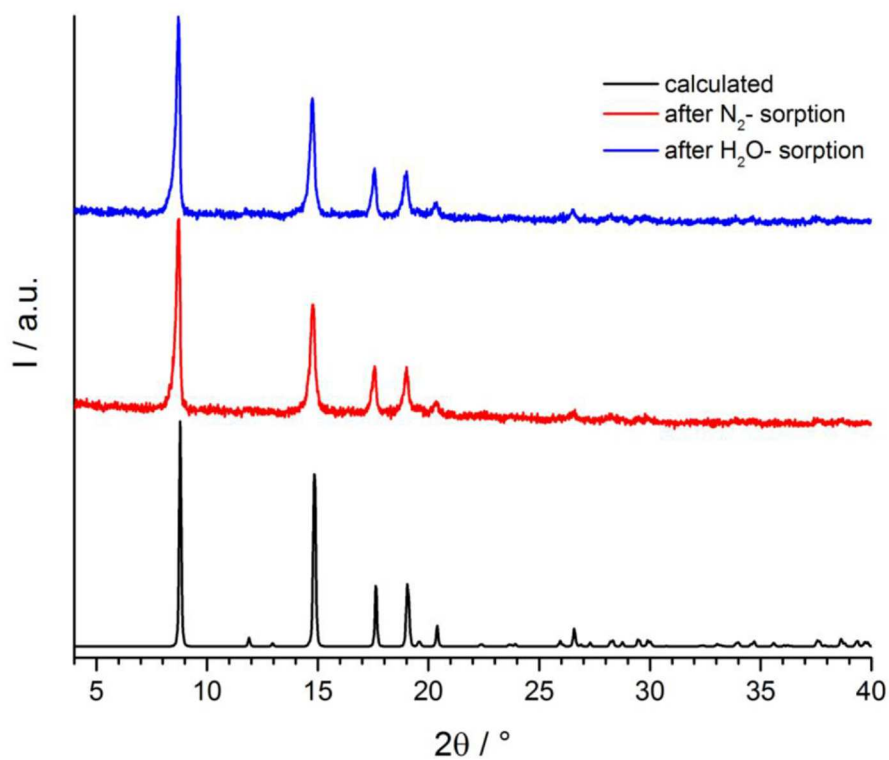
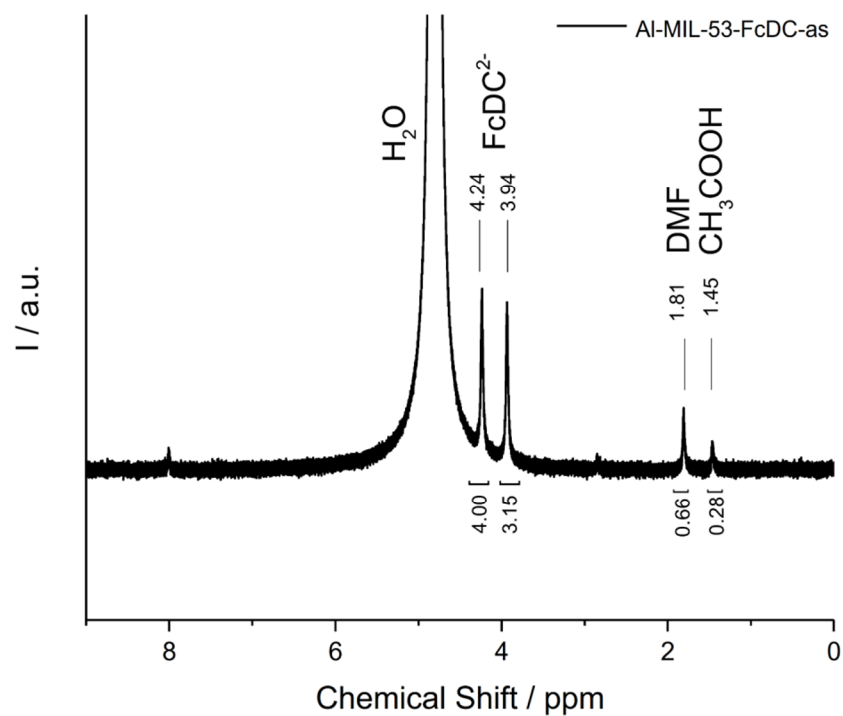
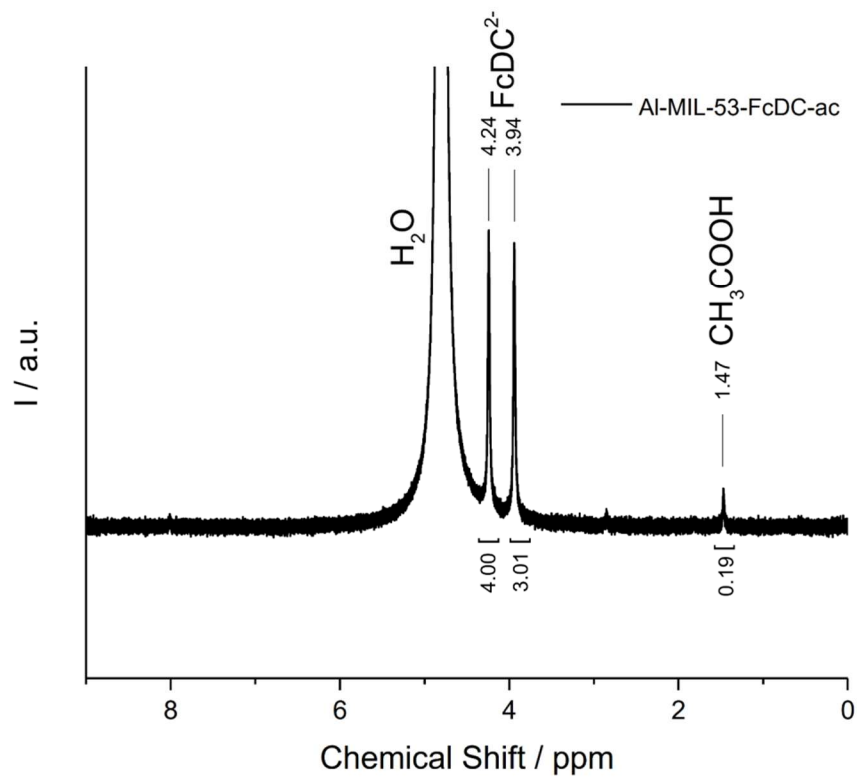


Fig. S17 PXRD patterns of Al-MIL-53FcDC after N₂ sorption (red) and after H₂O sorption (blue) in comparison to the calculated PXRD pattern of Al-MIL-53-FcDC (black).

8 CHN-Analysis

Tab. S6 Comparison of the measured and calculated CHN values of Al-MIL-53-FcDC-as and Al-MIL-53-FcDC-ac.

Sample	N / wt%	C / wt%	H / wt%
Al-MIL-53-FcDC-as	1.6	43.8	3.7
Calculated $[\text{Al}(\text{OH})(\text{FeC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4) \cdot 1 \text{ H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{ C}_3\text{H}_7\text{NO}]$	1.9	43.8	3.9
Al-MIL-53-FcDC-ac	0.0	42.8	3.1
Calculated $[\text{Al}(\text{OH})(\text{FeC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4) \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}]$	0.0	44.3	3.1
Al-MIL-53-FcDC-as-2	1.0	39.9	4.4
Calculated $[\text{Al}(\text{OH})(\text{FeC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4) \cdot 3 \text{ H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{ C}_3\text{H}_7\text{NO}]$	1.7	39.9	4.6

9 ^1H NMR SpectroscopyFig. S18 ^1H -NMR spectrum of Al-MIL-53-FcDC-as.Fig. S19 ^1H -NMR spectrum of Al-MIL-53-FcDC-ac.

10 Chemical Stability of Al-MIL-53-FcDC

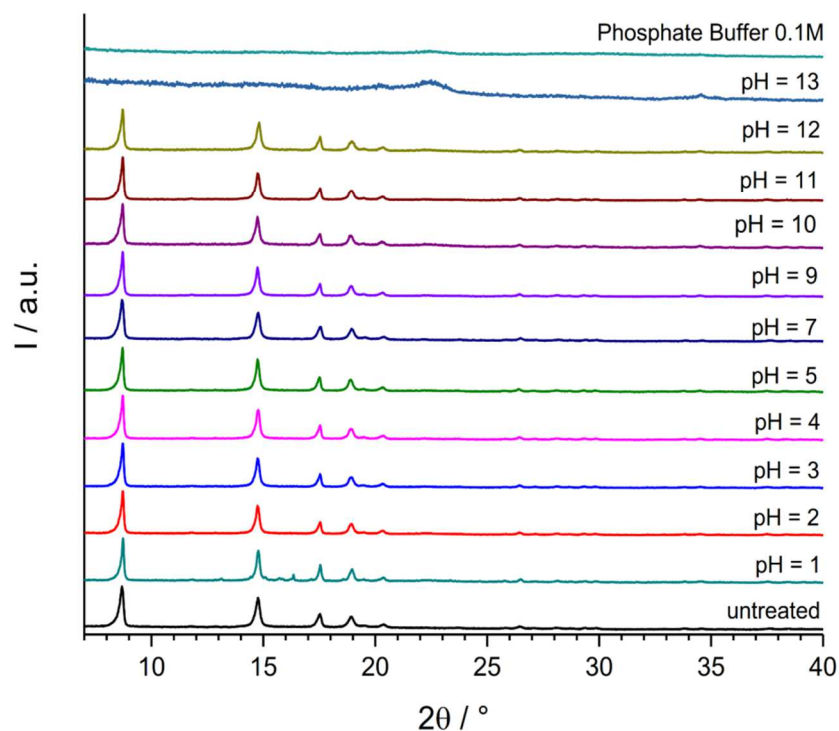


Fig. S20 PXRd patterns of Al-MIL-53FcDC-as treated in different solutions, which were produced by using sodium hydroxide and hydrochloric acid. For the stability tests, 8 mg of Al-MIL-53-FcDC were mixed with 4 mL of the different solutions and stirred for 24 h prior to recovery and measurement.

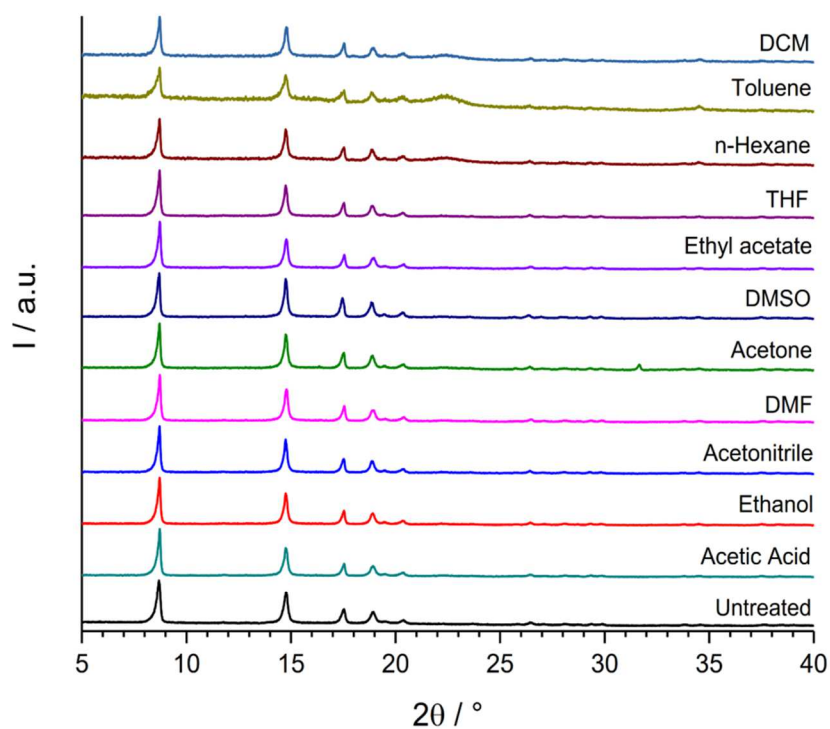


Fig. S21 PXRd patterns of Al-MIL-53FcDC-as after solvent stability tests in organic solvents. 2 mL of the organic substances were added to 8 mg of Al-MIL-53-FcDC, respectively, and were stirred for 24 h prior to recovery and measurement.

11 Additional Data Cyclic Voltammetry

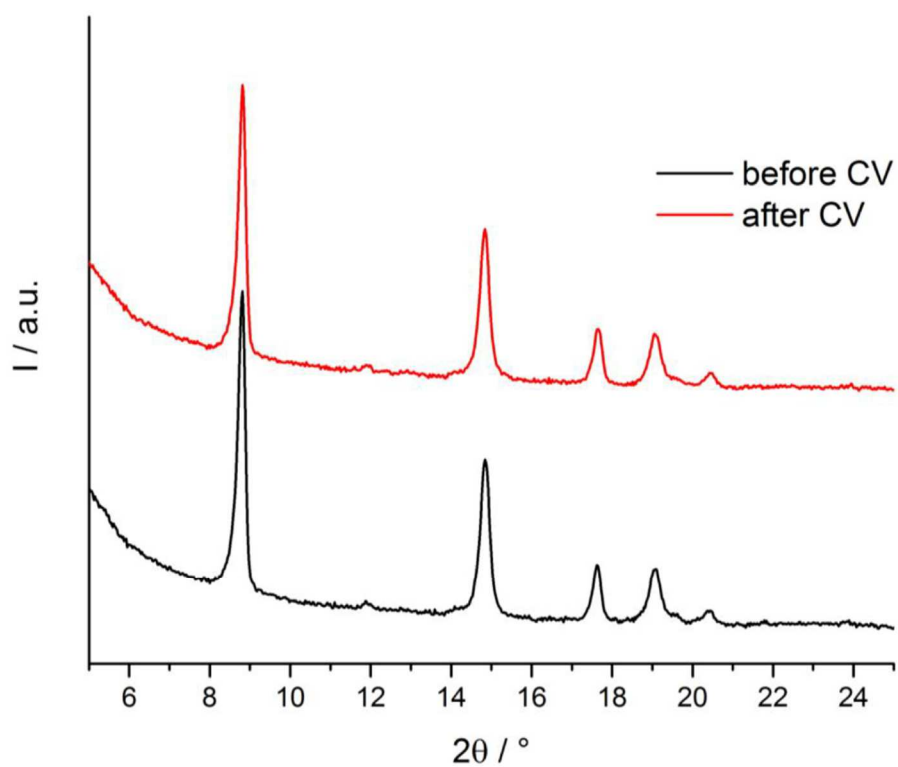


Fig. S22 PXRD patterns of the MOF deposited on gold electrode before (black) and after the CV experiment (red).



Fig. S23 Optical micrograph of Al-MIL-53-FcDC deposited on gold electrode.

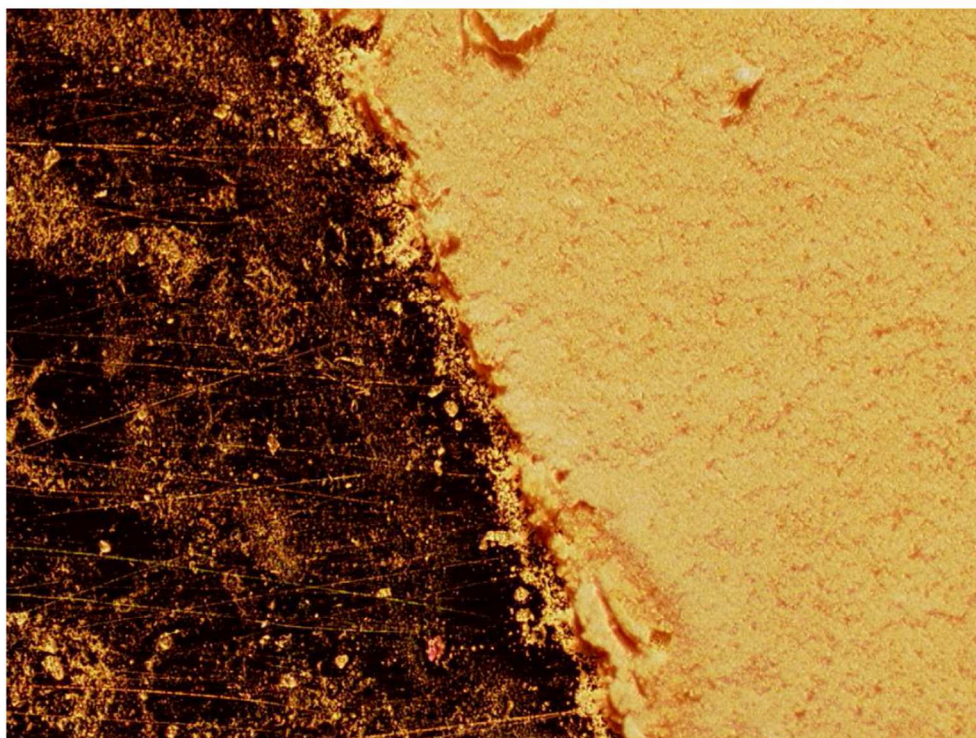


Fig. S24 The optical micrograph shows Al-MIL-53-FcDC (yellow powder) deposited on a gold electrode. The blank electrode surface can be seen in left side of the optical micrograph.

12 References

- 1 Accelrys Inc, Materials Studio Version 5.0, San Diego, 2009.
- 2 T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille and G. Férey, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 1373.
- 3 Coelho Software, Topas Academics 4.2, Brisbane, 2007.

9 SI zu “Polymorphous Indium Metal–Organic Frameworks Based on a Ferrocene Linker: Redox Activity, Porosity, and Structural Diversity”

Supporting Information for

Polymorphous Indium MOFs based on a Ferrocene Linker: Redox Activity, Porosity and Structural Diversity

Jannik Benecke[†], Erik Svensson Grape[‡], Alexander Fuß[†], Stephan Wöhlbrandt[†], Tobias A. Engesser[†], A. Ken Inge[‡], Norbert Stock[†] and Helge Reinsch^{†*}.

[†] Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-Universität, Max-Eyth Straße 2, D-24118 Kiel, Germany

[‡]Department of Materials and Environmental Chemistry, Stockholm University, SE-106 91 Stockholm, Sweden

1. Characterization Methods.....	3
1.1 Powder X-Ray Diffraction	3
1.2 IR Spectroscopy	3
1.3 UV/VIS Spectroscopy	3
1.4 Scanning Electron Microscopy	3
1.5 Elemental Analysis.....	3
1.6 Thermogravimetry.....	3
1.7 N ₂ and H ₂ O Sorption Measurements.....	3
1.8 EPR Spectroscopy	3
1.9 Mössbauer Spectroscopy	3
1.10 Cyclic Voltammetry	4
1.11 Electron Diffraction	4
2 Electron Diffraction Data	5
3 Structures	9
4 SEM Micrographs	11
5 TG Analyses	13
6 Variable Temperature Powder X-ray Diffraction.....	15
7 Chemical Stability	16
8 IR Spectroscopy	19
9 UV/VIS-spectroscopy	22
10 XRD after Sorption.....	24
11 XRD after TG	25
12 EPR Spectroscopy	25
13 Mössbauer Spectroscopy	26
14 Cyclic Voltammetry	27
14.1 MOF coated Electrodes	27
14.2 Cyclic Voltammetric Measurements	28
15 References	34

1. Characterization Methods

1.1 Powder X-Ray Diffraction

Different powder diffractometers were used in this work. For high resolution and PXRD pattern measurements after sorption and thermogravimetric experiments, a STOE Stadi-MP powder diffractometer (Cu K α 1 radiation) was used. Furthermore, the variable temperature (VT) PXRD measurements were performed in transmission geometry with a STOE Stadi-P combi powder diffractometer (Cu K α 1 radiation) equipped with a capillary furnace. Therefore the samples were placed in 0.5 mm quartz capillaries. The PXRD experiments of the MOFs deposited on gold electrodes were performed with a Panalytical X'Pert Pro MPD equipped with Göbel mirror and a PIXCel 1D detector using Cu K α radiation in reflection geometry.

1.2 IR Spectroscopy

The IR Spectra of the samples were recorded with a Bruker ALPHA-FT-IR A220/D-01 spectrometer using an ATR-unit.

1.3 UV/VIS Spectroscopy

The UV/VIS spectra were recorded with an Agilent UV/VIS-NIR spectrometer in reflection geometry. Prior to the measurement the powders were mixed with BaSO₄.

1.4 Scanning Electron Microscopy

Micrographs were recorded using a Philips ESEM XL 30.

1.5 Elemental Analysis

CHNS contents were determined with a vario MICRO cube element analyzer of the company Elementar.

1.6 Thermogravimetry

The thermogravimetric measurements were performed using a NETZSCH STA 409 CD analyser. The flow of air was adjusted to 75 mL/min. The heating rate for the TG measurement amounts to 4°C/min.

1.7 N₂ and H₂O Sorption Measurements

The sorption experiments were performed with a BEL Japan Inc. BELSORP-max (Nitrogen (77 K) and water vapour (298 K)).

1.8 EPR Spectroscopy

All EPR spectra were measured with a Bruker EMXplus spectrometer with a PremiumX microwave bridge and a Bruker HQ X-Band cavity. The measured experiments were performed at X-Band microwave radiation of 9.86 GHz. For the measurement, the powder was measured in solid state at room temperature.

1.9 Mössbauer Spectroscopy

The Mössbauer spectra were measured on a custom made Mössbauer spectrometer. The spectrum was recorded in linear transmission geometry. As the power unit, the “Mössbauer Drive System MR206A” and the “Mössbauer Velocity Transducer MVT-1000” from the company “Wissenschaftliche Elektronik GmbH” in Starnberg were used. As the source of radiation, ⁵⁷Co in a Rhodium matrix with a starting activity of 25mCi was used. All shifts are denoted relative to α -iron. The resulting spectra were fitted with the software FitSuite 1.0.4.

1.10 Cyclic Voltammetry

The cyclic voltammograms were measured on an EG&G Princeton Applied Research/Model 273A using an Ag rod as a pseudo reference electrode and Pt as counter electrode. The MOF coated gold electrode consists of a glass substrate with a 50°Å titanium adlayer and a 200 nm evaporated gold film on the surface. A solution of 0.01 mol/l NaPF₆ in acetonitrile was used as electrolyte. As reference a minute amount of ferrocene was dissolved in the electrolyte and a CV was recorded with a blank gold electrode.

1.11 Electron Diffraction

The data collection was conducted on a JEOL JEM-2100 LaB₆ transmission electron microscope, equipped with a Timepix hybrid electron detector. Data was collected through the help of Instamatic¹ while continuously tilting the specimen. The acquired frames were processed using XDS.² The structures were solved using SHELXT³, where all the non-hydrogen atoms could be located in the initial structure solutions. The crystallographic information as well as data statistics can be seen in Table S1 and S2. Reciprocal lattice projections were constructed using the software REDp.⁴

2 Electron Diffraction Data

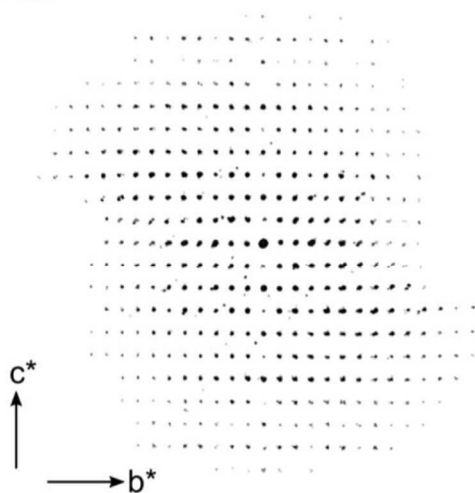


Figure S1. Three dimensional electron diffraction data of **3** along the a^* -axis.

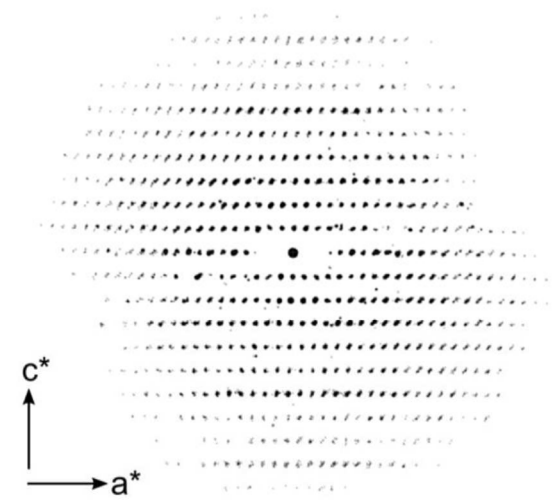


Figure S2. Three dimensional electron diffraction data of **3** along the b^* -axis.

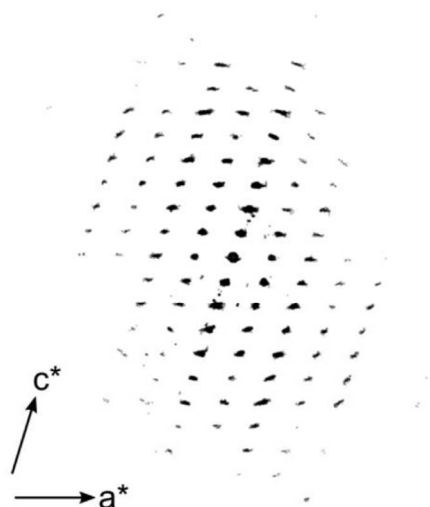


Figure S3 Three dimensional electron diffraction data of **4** along the b^* -axis.

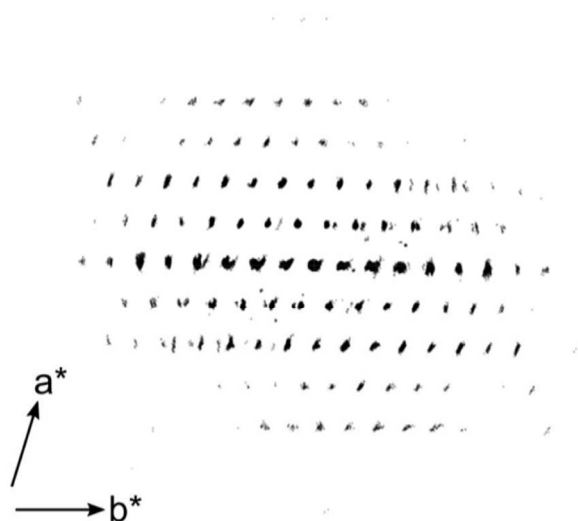


Figure S4 Three dimensional electron diffraction data of **4** along the c^* -axis.

Table S1. Crystallographic table for three-dimensional electron diffraction data of **3**.

Empirical formula	C ₃₆ Fe ₃ In ₃ O ₁₅
Wavelength	0.0251 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Pbcn</i> (No. 60)
Unit cell dimensions	$a = 22.24$ Å $b = 15.74$ Å $c = 11.08$ Å
Volume	3876 Å ³
Z	4
Rotation range	100.78° (-47.08 to 53.70°)
Index ranges	$-27 \leq h \leq 27$ $-18 \leq k \leq 18$ $-13 \leq l \leq 13$
Reflections collected	3418
Independent reflections	2146 [R(int) = 0.2168]
Completeness (to 0.9 Å resolution)	89.8 %
R₁ (ED model) [I > 2σ(I)]	0.2196

Table S2. Crystallographic table for three-dimensional electron diffraction data of **4**.

Empirical formula	C ₁₂ FeInO ₅
Wavelength	0.0251 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$ (No. 2)
Unit cell dimensions	$a = 7.59$ Å $b = 11.40$ Å $c = 11.40$ Å, $\alpha = 91.10$ $\beta = 108.10$ $\gamma = 108.10$
Volume	884 Å ³
Z	2
Rotation range	102.65° (-53.85 to 48.80°)
Index ranges	$-9 \leq h \leq 8$ $-14 \leq k \leq 14$ $-14 \leq l \leq 14$
Reflections collected	2016
Independent reflections	779 [R(int) = 0.1317]
Completeness (to 0.8 Å resolution)	56 %
R₁ (ED model) [I > 2σ(I)]	0.2483

3 Structures

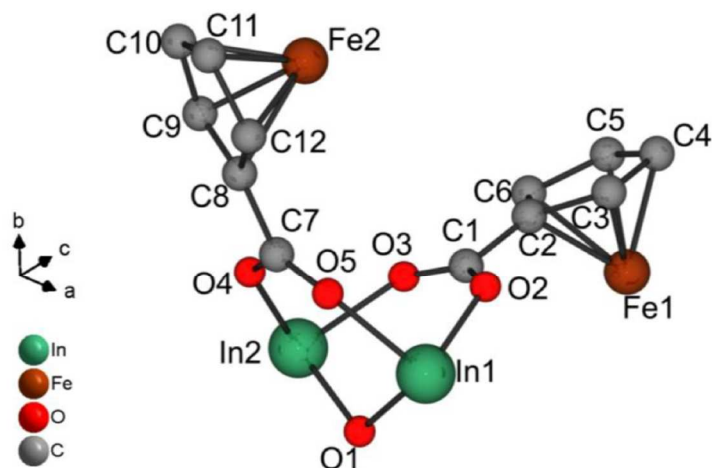


Figure S5. Asymmetric unit of **1**. For the sake of clarity, the guest atoms are not shown.

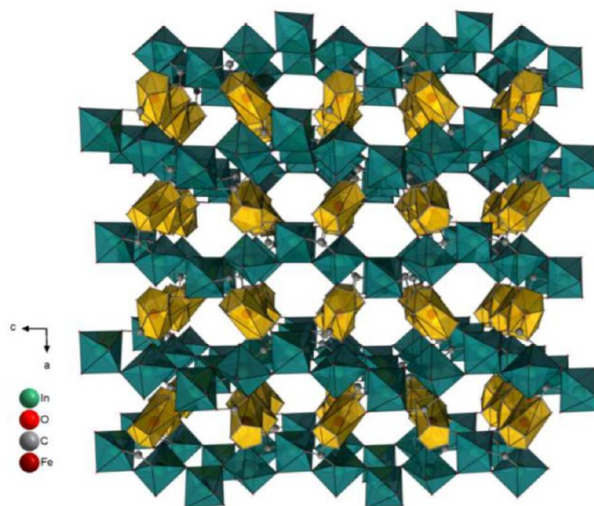


Figure S6. Representation of the structure of **1** seen along the *b*-axis.

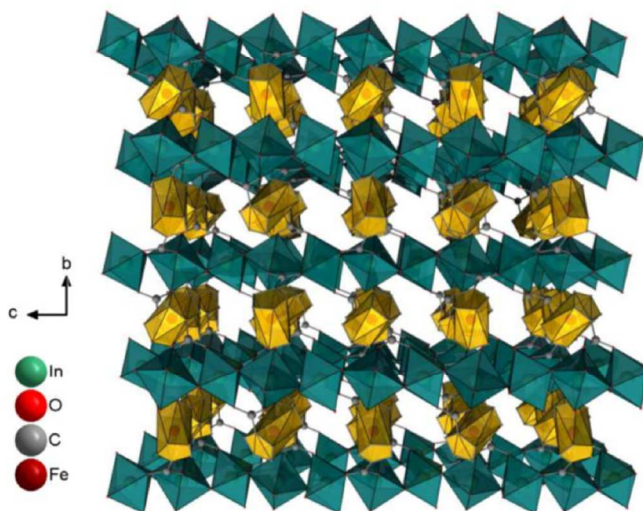


Figure S7. Representation of the structure of **1** seen along the *a*-axis.

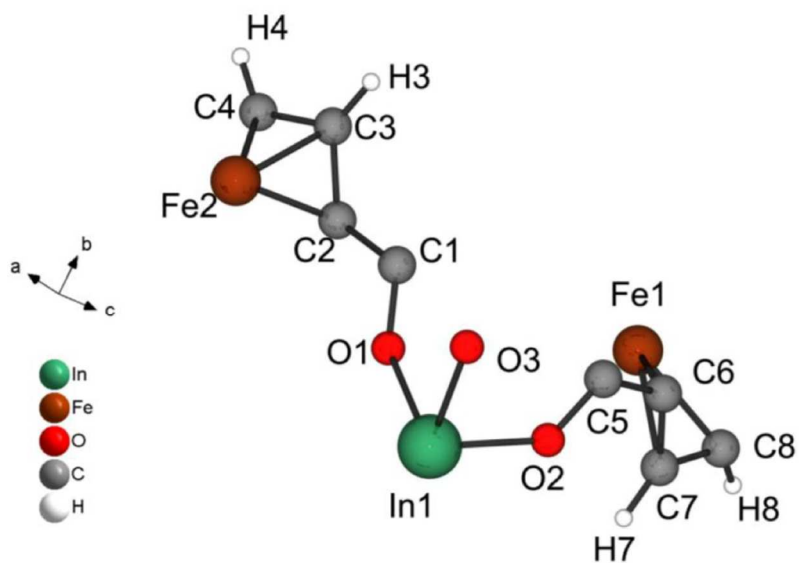


Figure S8. Asymmetric unit of **2**.

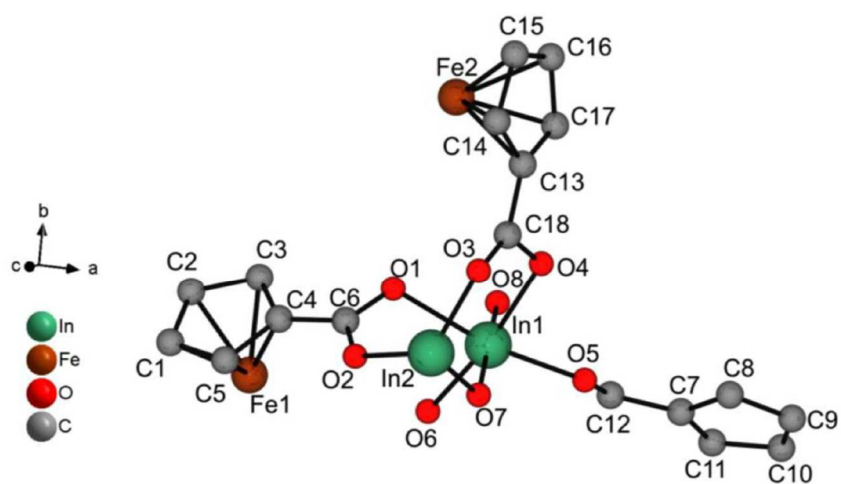


Figure S9. Asymmetric unit of **3**.

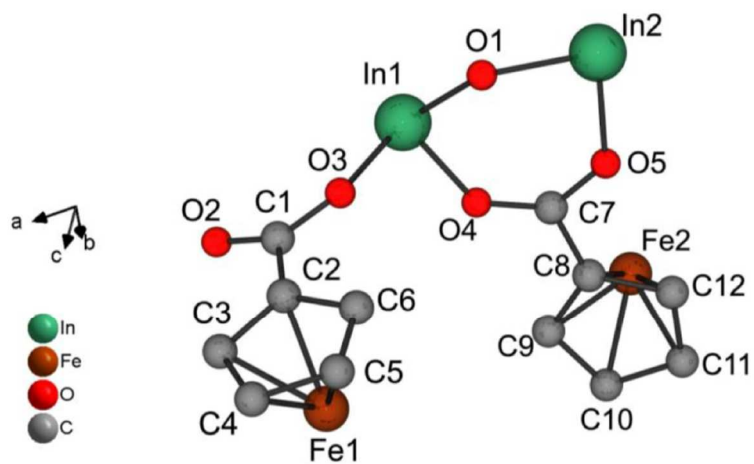


Figure S10. Asymmetric unit of **4**. For the sake of clarity, the guest atoms are not shown.

4 SEM Micrographs

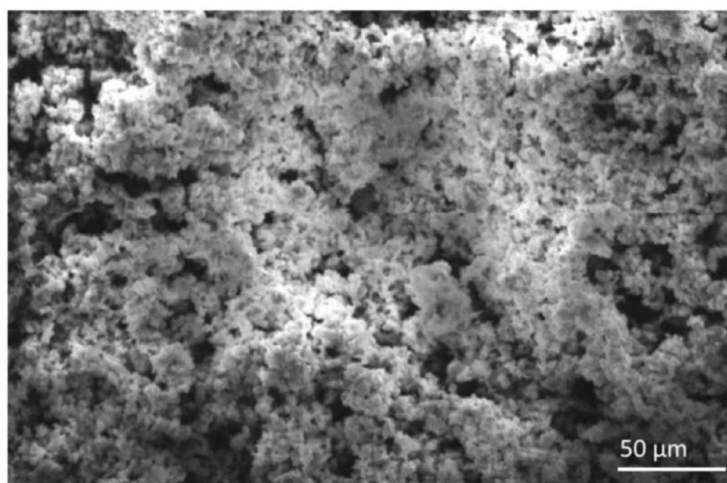


Figure S11. SEM Micrograph of 1.

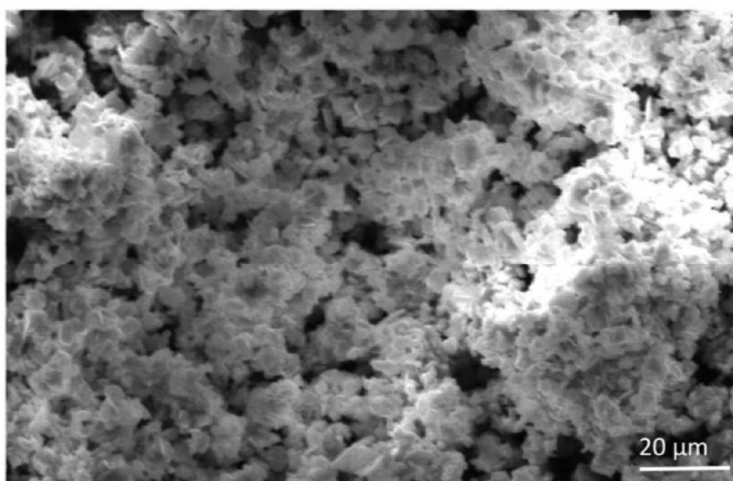


Figure S12. SEM Micrograph of 1.

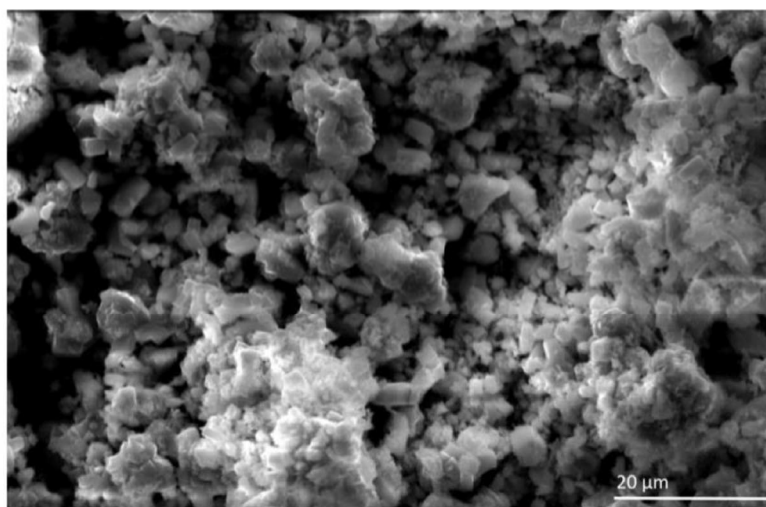


Figure S13. SEM Micrograph of 3.

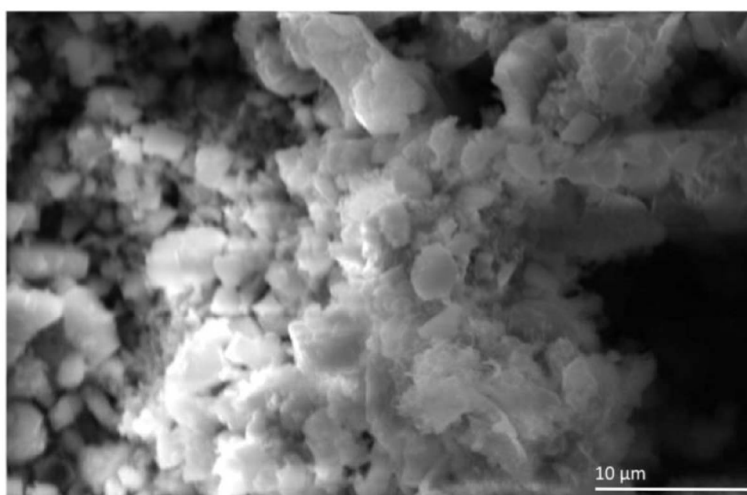


Figure S14. SEM Micrograph of 3.

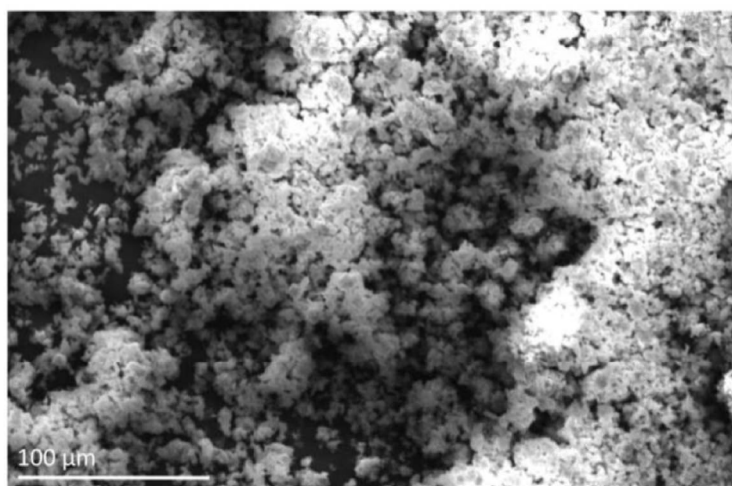


Figure S15. SEM Micrograph of 4.

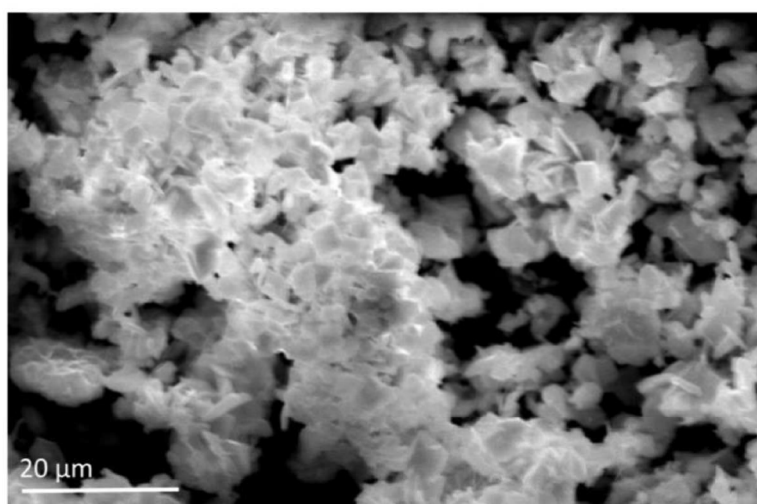
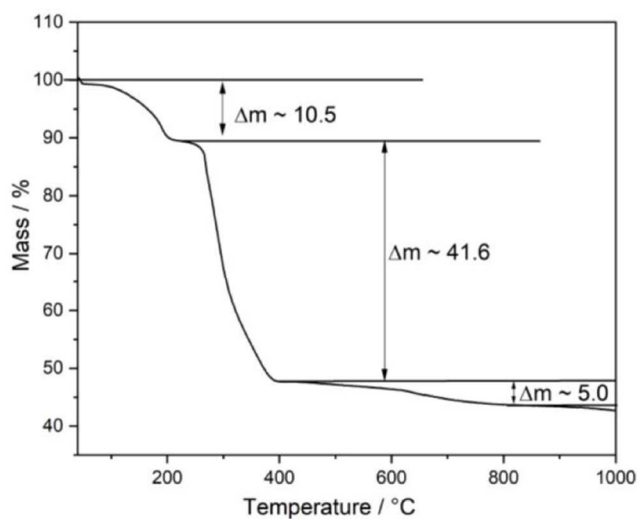
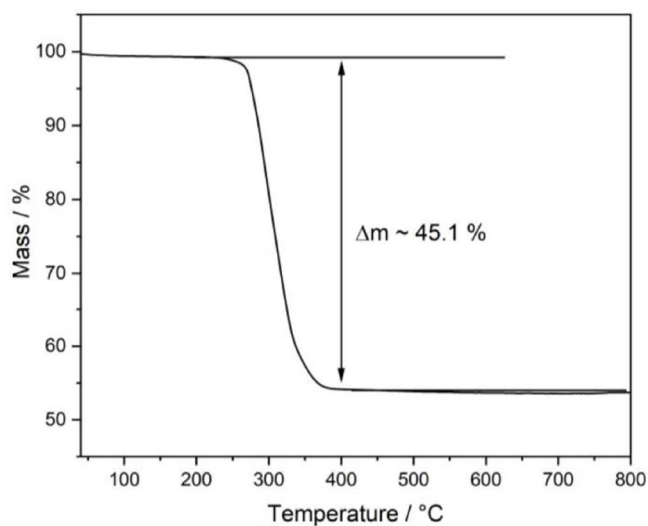
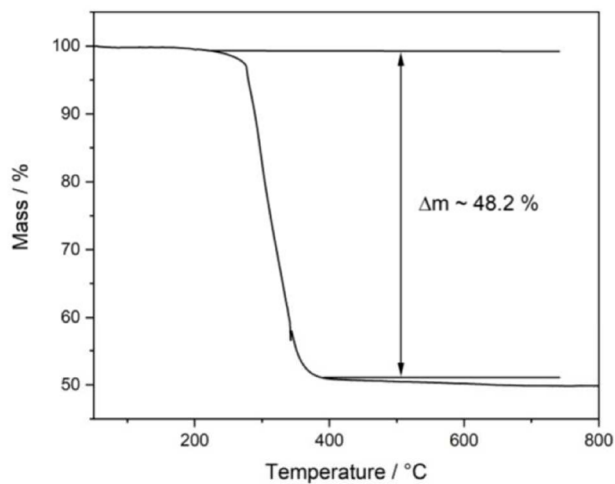


Figure S16. SEM Micrograph of 4.

5 TG Analyses

**Figure S17.** TG curve of 1.**Figure S18.** TG curve of 2.**Figure S19.** TG curve of 3.

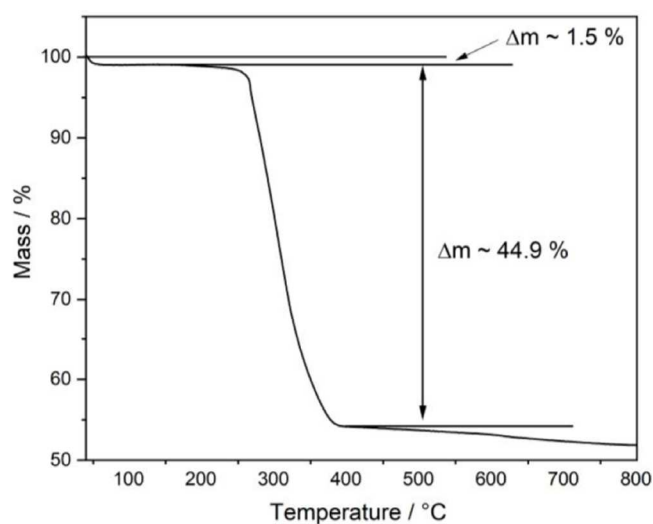


Figure S20. TG curve of **4**.

Table S3. Comparison of the measured and calculated mass losses observed in the TG curves of title compounds.

TG	Measured / %	Calculated / %	
CAU-43			
35 – 230 °C	10.5	11.5	3 H ₂ O
230 – 410 °C	41.6	38.9	Linker decomposition
410 – 1000 °C	5.0	4.0	1 H ₂ O
Residue	42.6	43.4	In ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃
In-MIL-53-FeDC_a			
225 – 430 °C	45.1	45.9	Linker decomposition
Residue	54.9	54.1	In ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃
In-FeDC			
220 – 420 °C	48.2	45.9	Linker decomposition
Residue	51.8	54.1	In ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃
In-MIL-53-FeDC_b			
40 – 240 °C	1.5	1.8	0.4 H ₂ O
180 – 430 °C	44.5	45.1	Linker decomposition
Residue	54.0	53.2	In ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃

6 Variable Temperature Powder X-ray Diffraction

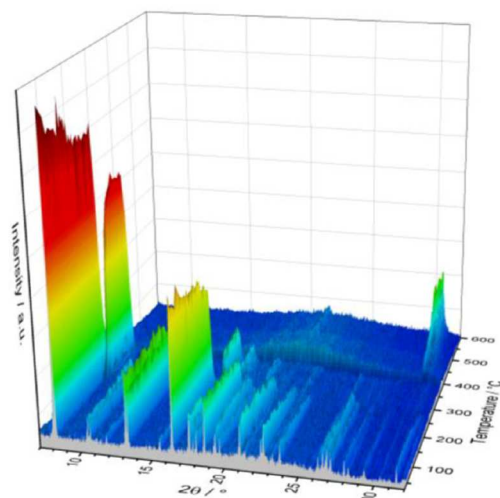


Figure S21. Results of the VT-PXRD measurement ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) of **1**.

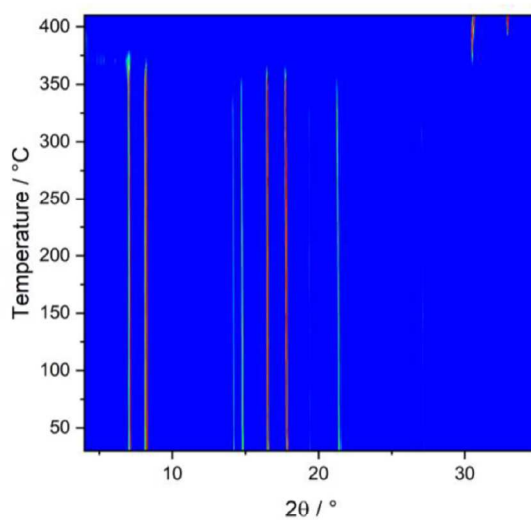


Figure S22. Results of the VT-PXRD measurement ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) of **3**.

7 Chemical Stability

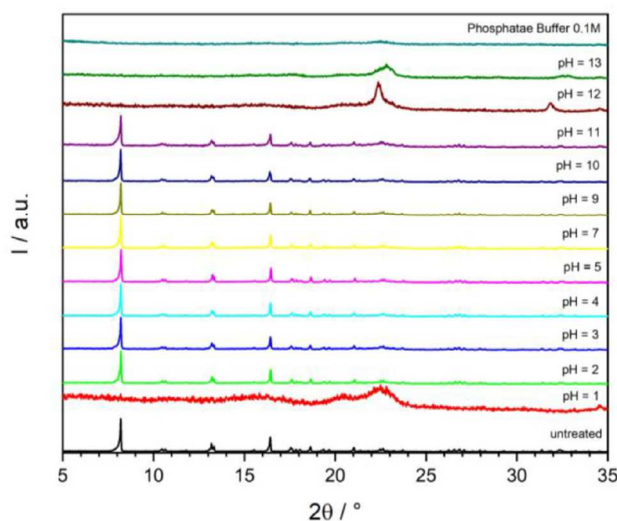


Figure S23. PXRD patterns of **1** treated in different solutions, which were produced by using sodium hydroxide and hydrochloric acid. For the stability tests, 8 mg of CAU-43 were mixed with 4 mL of the different solutions and stirred for 24 h prior to recovery and measurement.

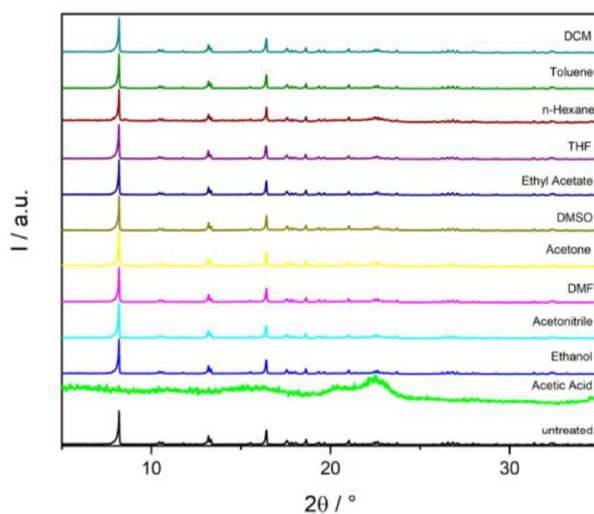


Figure S24. PXRD patterns of **1** after solvent stability tests in organic solvents. 2 mL of the organic substances were added to 8 mg of CAU-43, respectively, and were stirred for 24 h prior to recovery and measurement.

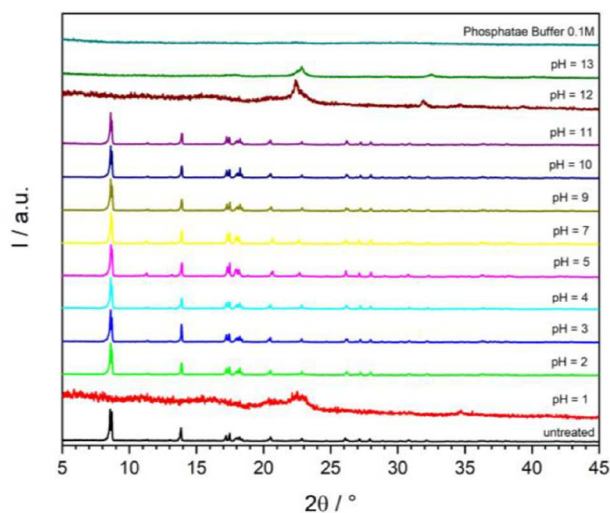


Figure S25. PXRD patterns of **2** treated in different solutions, which were produced by using sodium hydroxide and hydrochloric acid. For the stability tests, 8 mg of In-MIL-53-FcDC_a were mixed with 4 mL of the different solutions and stirred for 24 h prior to recovery and measurement.

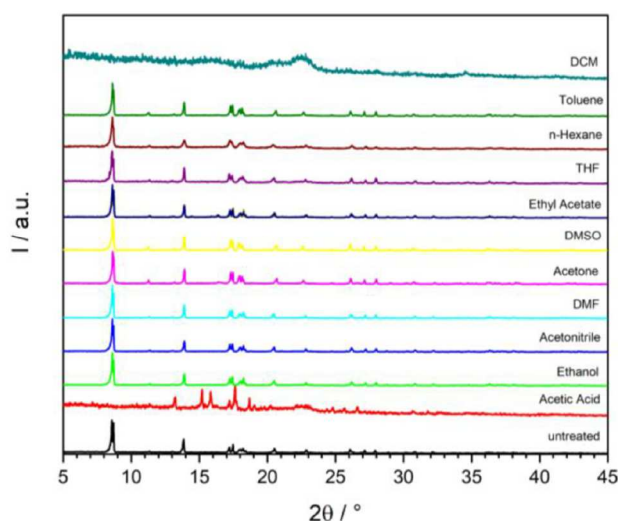


Figure S26. PXRD patterns of **2** after solvent stability tests in organic solvents. 2 mL of the organic substances were added to 8 mg of In-MIL-53-FcDC_a, respectively, and were stirred for 24 h prior to recovery and measurement.

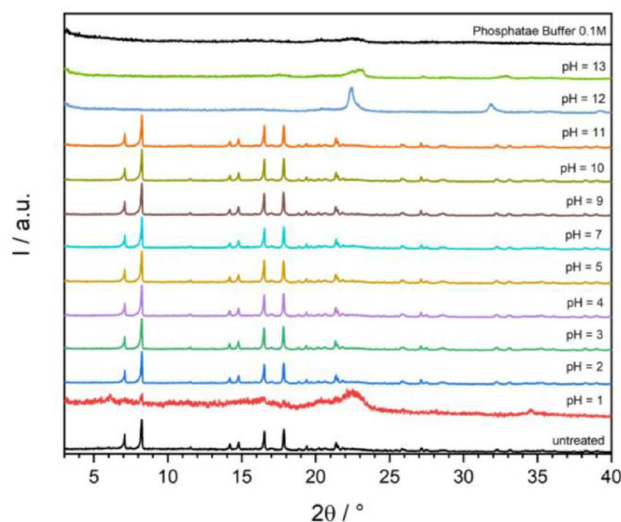


Figure S27. PXRD patterns of **3** treated in different solutions, which were produced by using sodium hydroxide and hydrochloric acid. For the stability tests, 8 mg of In-FcDC were mixed with 4 mL of the different solutions and stirred for 24 h prior to recovery and measurement.

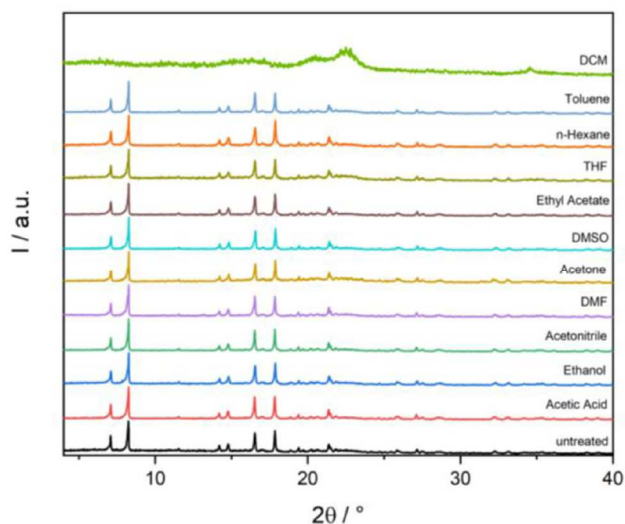
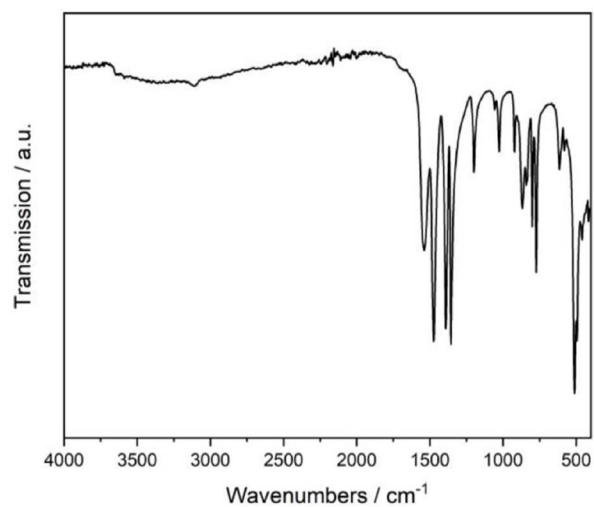
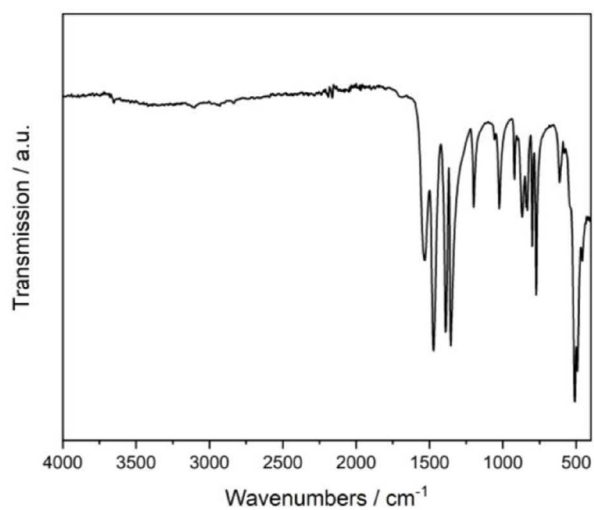
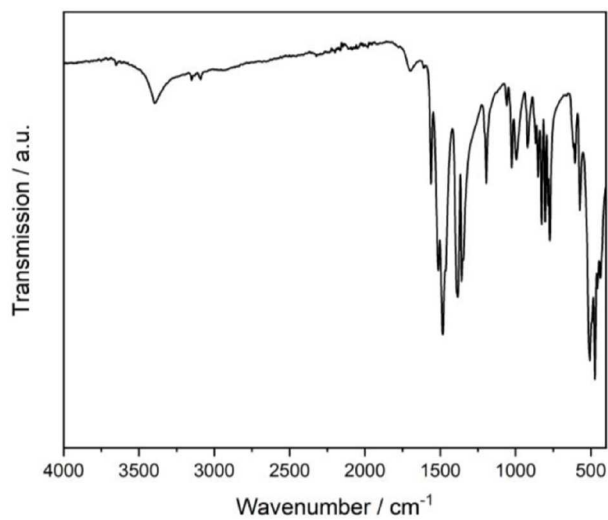


Figure S28. PXRD patterns of **3** after solvent stability tests in organic solvents. 2 mL of the organic substances were added to 8 mg of In-FcDC, respectively, and were stirred for 24 h prior to recovery and measurement.

8 IR Spectroscopy

**Figure S29.** IR spectrum of **1**.**Figure S30.** IR spectrum of **2**.**Figure S31.** IR spectrum of **3**.

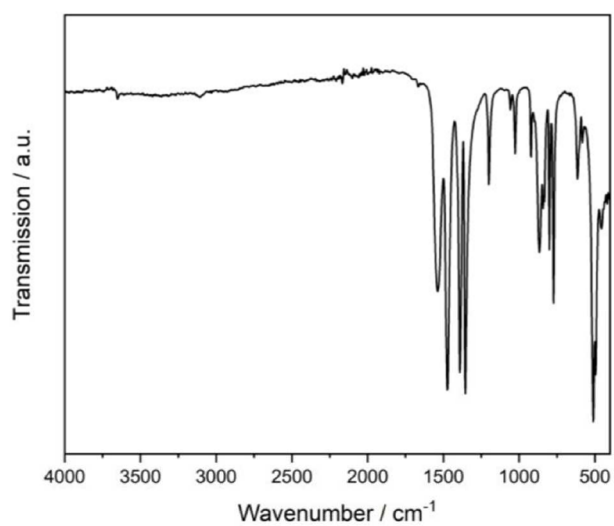
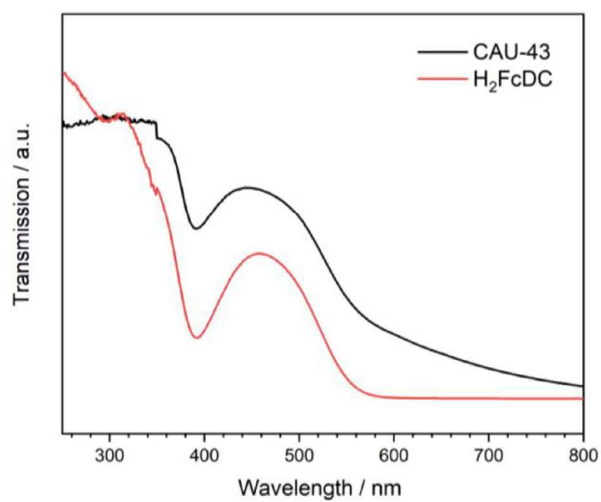
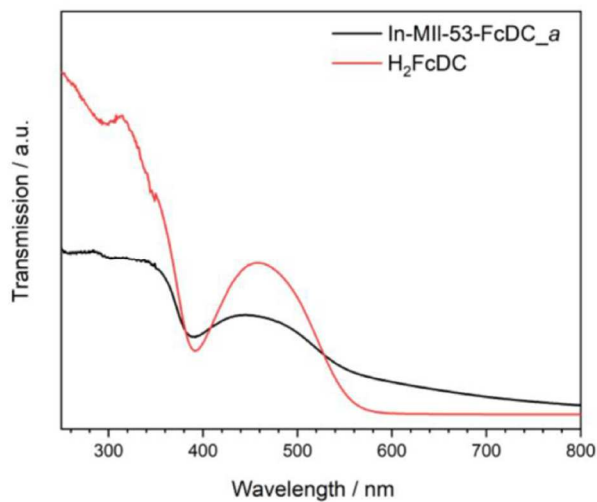
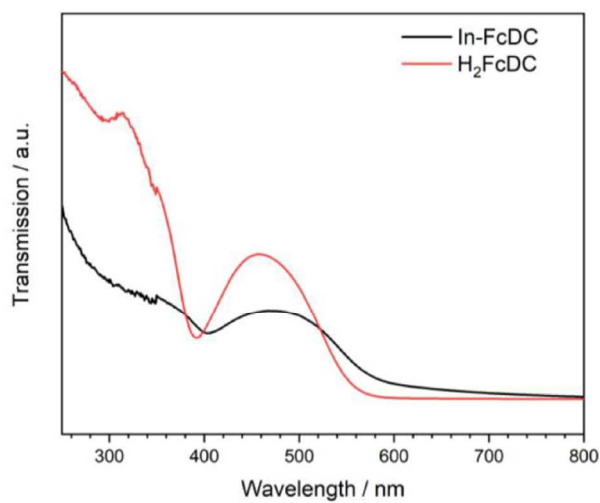


Figure S32. IR spectrum of **4**.

Table S4. Assignment of the detected vibrational bands of measured IR spectra.⁵⁻⁷

Compound	Infrared Bands / cm^{-1}	Vibrations
CAU-43	3644	vO-H
	3105	aromatic vC-H
	1541	vC-O-O
	1476	vC=C
	1351	vC-O-O
	798	δ C-H
	771	δ C-H
In-MIL-53-FcDC_a	3651	vO-H
	3098	aromatic vC-H
	1534	vC-O-O
	1470	vC=C
	1353	vC-O-O
	798	δ C-H
	771	δ C-H
In-FcDC	3650	vO-H
	3395	vO-H
	3148	aromatic vC-H
	3088	aromatic vC-H
	1559	vC-O-O
	1514	vC=C
	1357	vC-O-O
	802	δ C-H
	773	δ C-H
In-MIL-53-FcDC_b	3648	vO-H
	3107	aromatic vC-H
	1538	vC-O-O
	1472	vC=C
	1355	vC-O-O
	800	δ C-H
	771	δ C-H

9 UV/VIS-spectroscopy

**Figure S33.** UV/VIS spectrum of **1**.**Figure S34.** UV/VIS spectrum of **2**.**Figure S35.** UV/VIS spectrum of **3**.

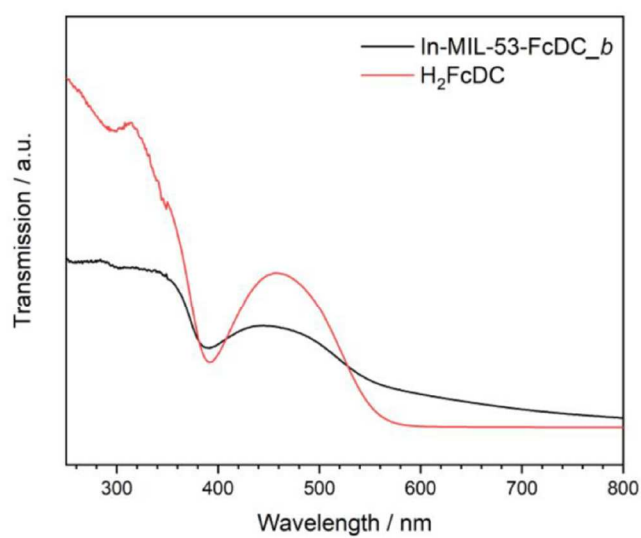


Figure S36. UV/VIS spectrum of **4**.

10 XRD after Sorption

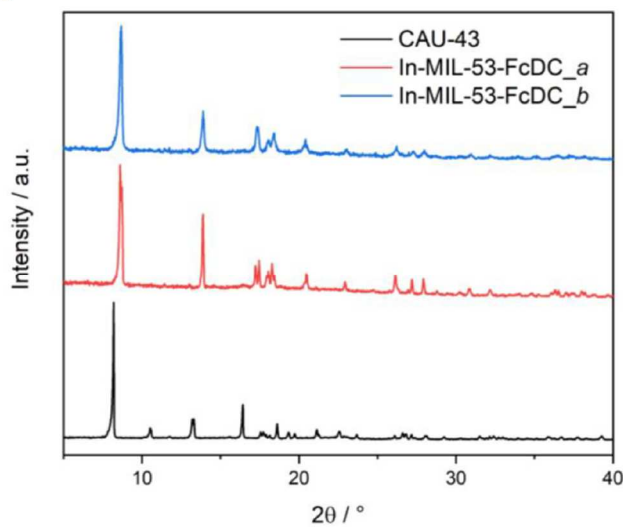


Figure S37. PXRD measurements of **1** (black), **2** (red) and **4** (blue) after N_2 -Sorption.

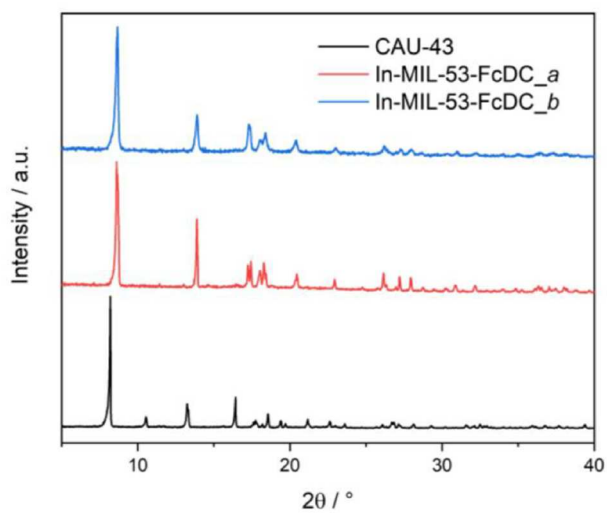
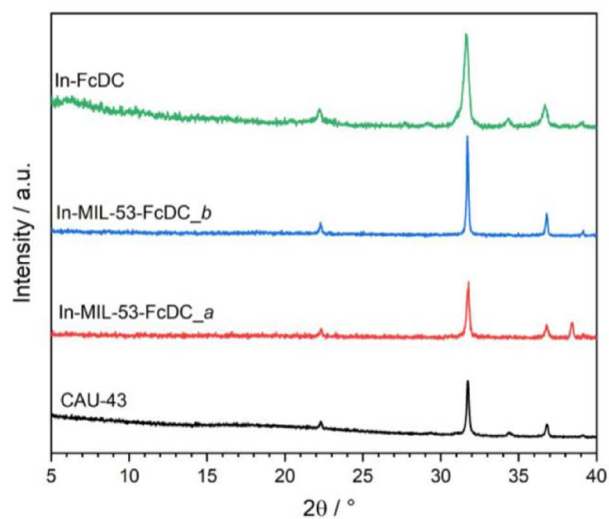
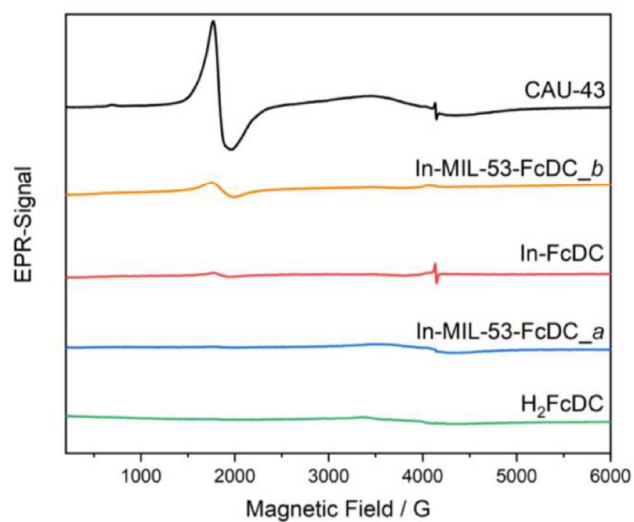


Figure S38. PXRD measurements of **1** (black), **2** (red) and **4** (blue) after H_2O -Sorption.

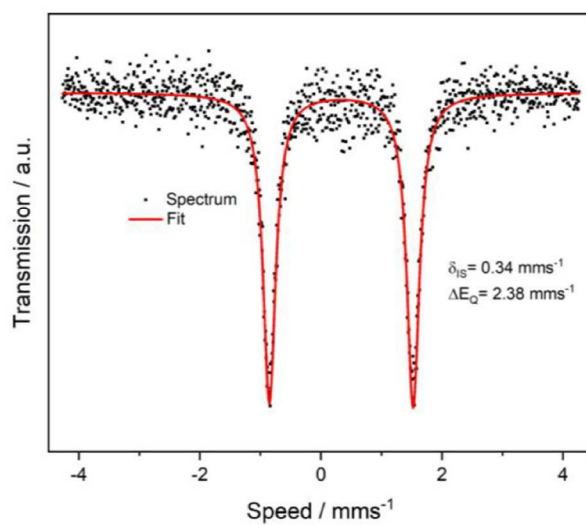
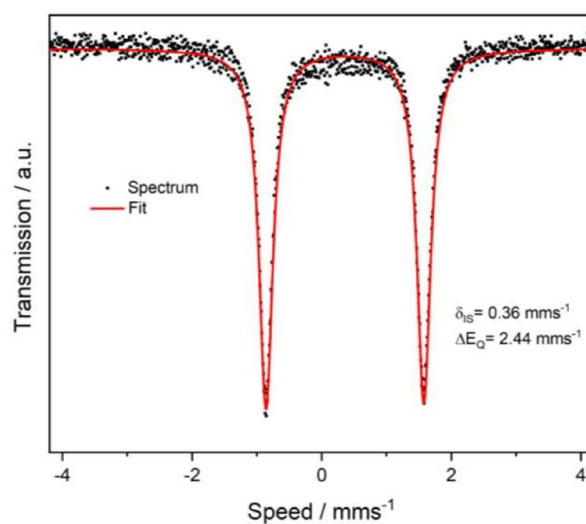
11 XRD after TG

**Figure S39.** PXRD measurements of the thermogravimetric residues of title compounds.

12 EPR Spectroscopy

**Figure S40.** EPR spectra of the title compounds.

13 Mössbauer Spectroscopy

**Figure S41.** Mössbauer spectrum of **2**.**Figure S42.** Mössbauer spectrum of **3**.

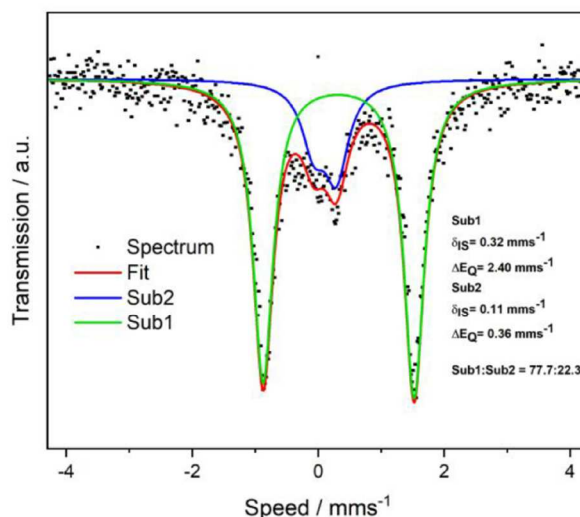


Figure S43. Mössbauer spectrum of **4**.

14 Cyclic Voltammetry

14.1 MOF coated Electrodes

The title compounds were deposited in a matrix of the copolymer Nafion on the gold electrode. The gold electrodes were previously cleaned with 2-propanol by an ultrasonic bath treatment. The title compounds (8 mg) were dispersed in a solution consisting of ethanol, water and Nafion (1 mL, 6 mL and 30 μL , respectively) in an ultrasonic bath for 30 min. Afterwards a liquid film of the compounds dispersion was deposited on the electrode and dried in air over night. This procedure was repeated twice.

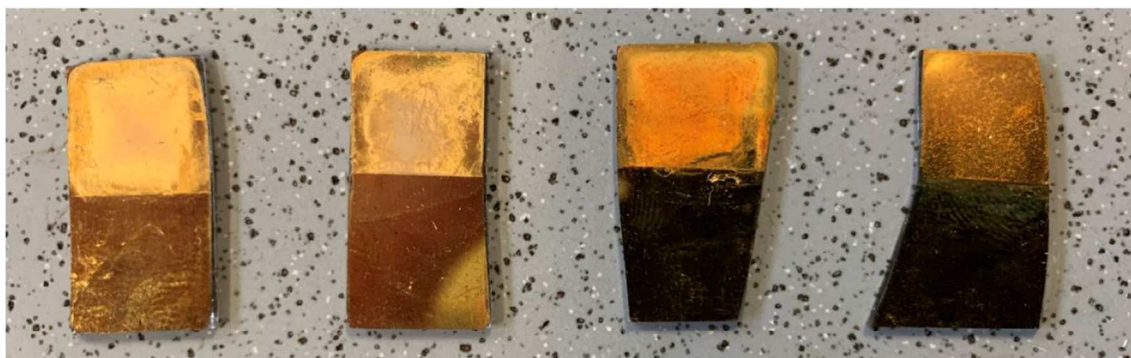


Figure S44. Photography of the MOFs deposited on gold electrodes (from left to right: **1**, **4**, **3** and **2**).

14.2 Cyclic Voltammetric Measurements

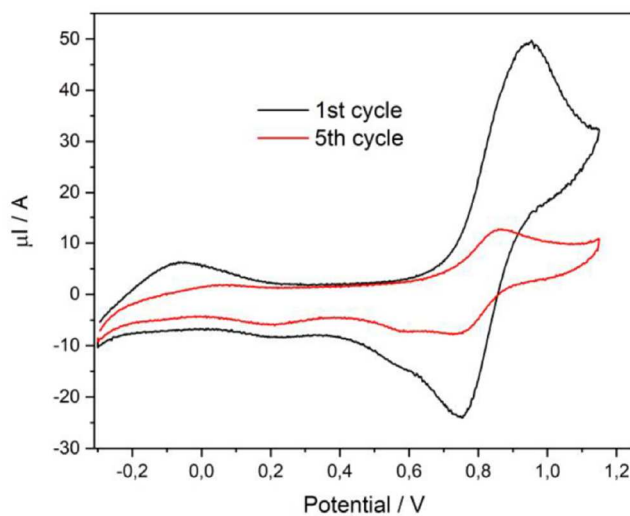


Figure S45. CV curves of **1** (black (1st cycle) and red (5th cycle)) after washing the MOF coated gold electrode with acetonitrile. Solvent: acetonitrile, electrolyte: 0.01 mol/l NaPF₆, working electrode: gold electrode, reference electrode: Ag rod and counter electrode: Pt rod.

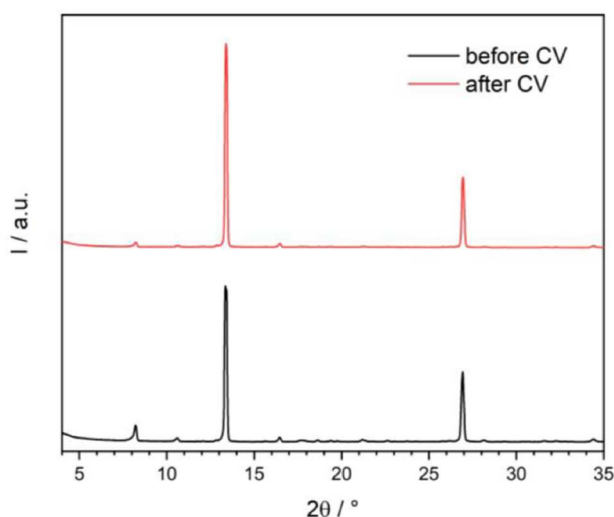


Figure S46. PXRD patterns of the MOF **1** deposited on gold electrode before (black) and after the CV experiment (red).

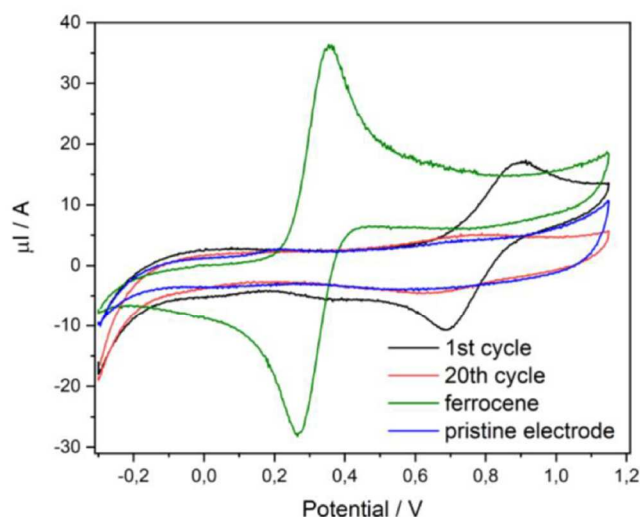


Figure S47. CV curves of **2** on gold electrode: 1st cycle (black) and 20th cycle (red) using an Ag rod as a pseudo reference electrode. For comparison, the curves of the pure gold electrode (blue) and ferrocene in solution (green) are also shown. Solvent: acetonitrile, electrolyte: 0.01 mol/l NaPF_6 , working electrode: gold electrode, reference electrode: Ag rod and counter electrode: Pt rod.

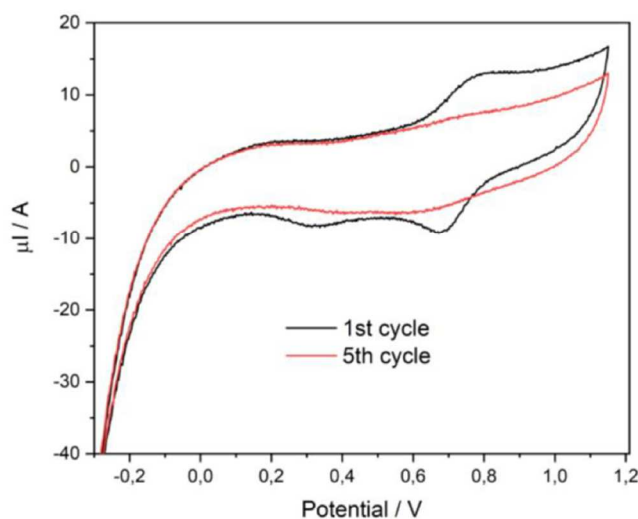


Figure S48. CV curves of **2** (black (1st cycle) and red (5th cycle)) after washing the MOF coated gold electrode with acetonitrile. Solvent: acetonitrile, electrolyte: 0.01 mol/l NaPF_6 , working electrode: gold electrode, reference electrode: Ag rod and counter electrode: Pt rod.

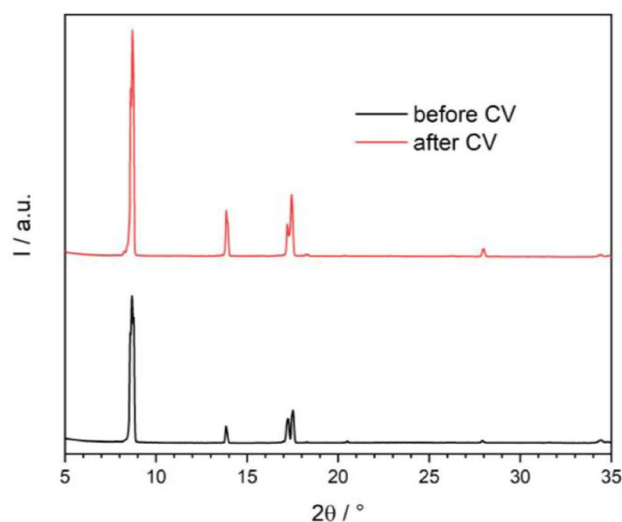


Figure S49. PXRD patterns of the MOF **2** deposited on gold electrode before (black) and after the CV experiment (red).

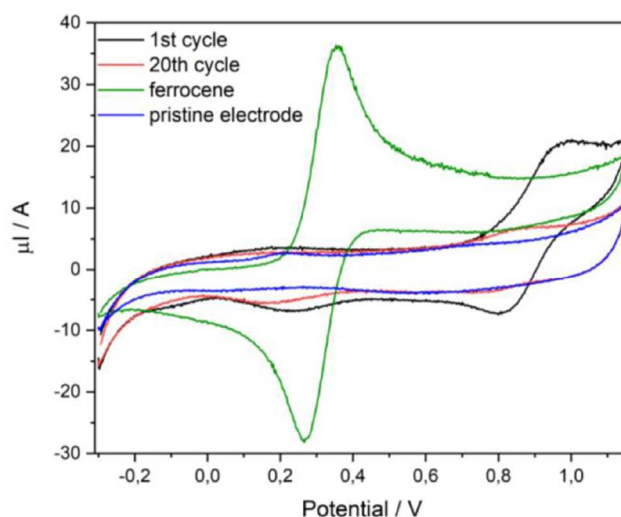


Figure S50. CV curves of **3** on gold electrode: 1st cycle (black) and 20th cycle (red) using an Ag rod as a pseudo reference electrode. For comparison, the curves of the pure gold electrode (blue) and ferrocene in solution (green) are also shown. Solvent: acetonitrile, electrolyte: 0.01 mol/l NaPF₆, working electrode: gold electrode, reference electrode: Ag rod and counter electrode: Pt rod.

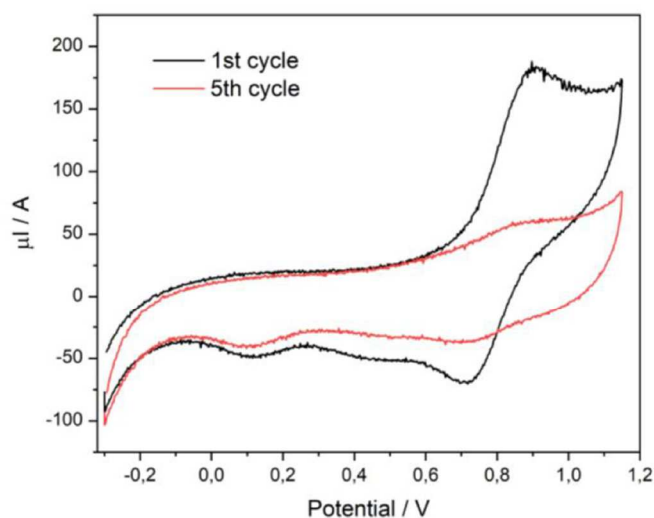


Figure S51. CV curves of **3** (black (1st cycle) and red (5th cycle)) after washing the MOF coated gold electrode with acetonitrile. Solvent: acetonitrile, electrolyte: 0.01 mol/l NaPF_6 , working electrode: gold electrode, reference electrode: Ag rod and counter electrode: Pt rod.

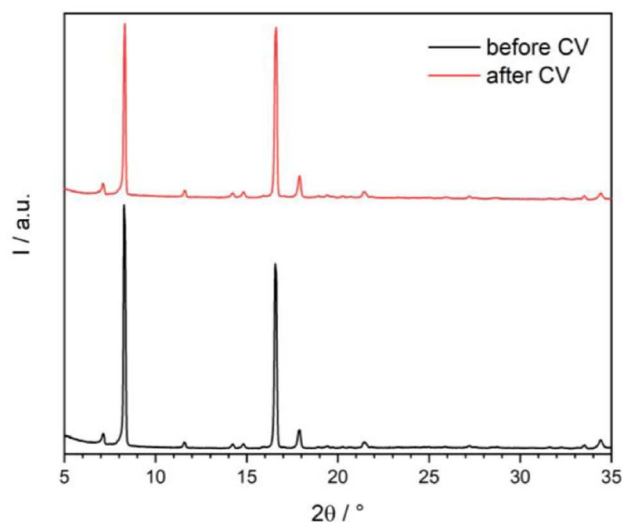


Figure S52. PXRD patterns of the MOF **3** deposited on gold electrode before (black) and after the CV experiment (red).

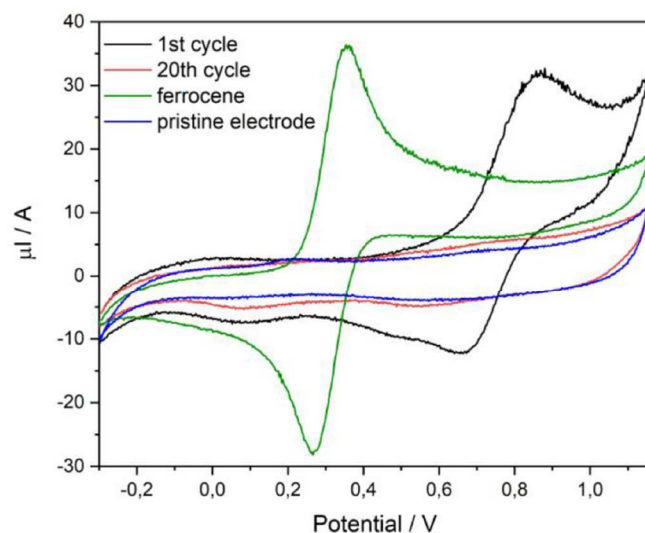


Figure S53. CV curves of **4** on gold electrode: 1st cycle (black) and 20th cycle (red) using an Ag rod as a pseudo reference electrode. For comparison, the curves of the pure gold electrode (blue) and ferrocene in solution (green) are also shown. Solvent: acetonitrile, electrolyte: 0.01 mol/l NaPF_6 , working electrode: gold electrode, reference electrode: Ag rod and counter electrode: Pt rod.

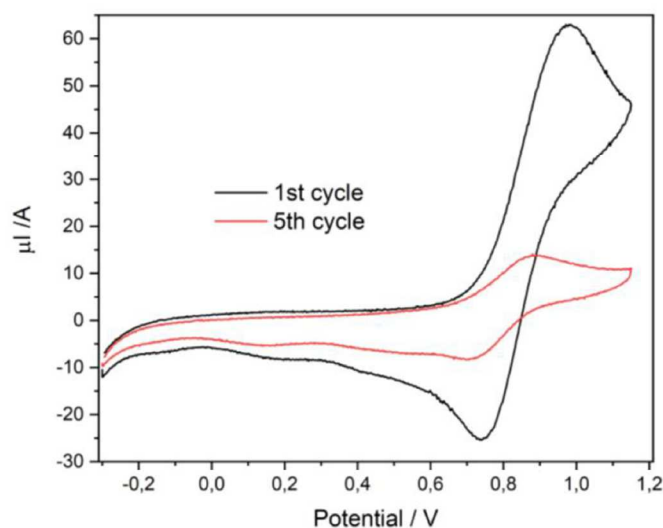


Figure S54. CV curves of **4** (black (1st cycle) and red (5th cycle)) after washing the MOF coated gold electrode with acetonitrile. Solvent: acetonitrile, electrolyte: 0.01 mol/l NaPF_6 , working electrode: gold electrode, reference electrode: Ag rod and counter electrode: Pt rod.

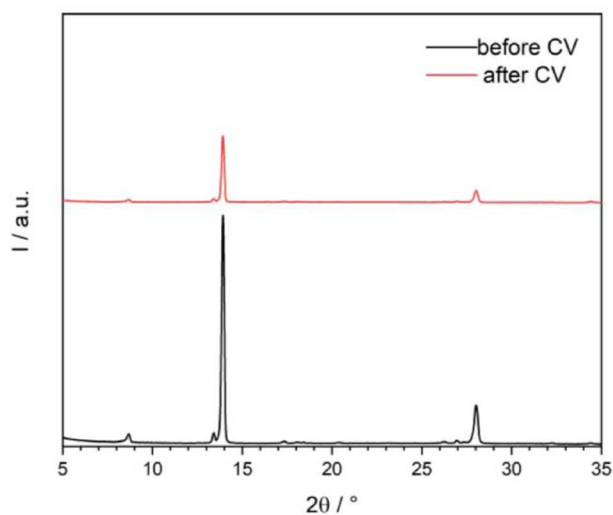


Figure S55. PXRD patterns of the MOF **4** deposited on gold electrode before (black) and after the CV experiment (red).

15 References

- (1) Smeets, S.; Wang, B.; Cichocka, M. O.; Ångström, J.; Wan, W. *Instamatic*; Zenodo, **2019**.
- (2) Kabsch, W. XDS. *Acta cryst.* **2010**, *D66*, 125–132.
- (3) Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- (4) Wan, W.; Sun, J.; Su, J.; Hovmöller, S.; Zou, X. Three-dimensional rotation electron diffraction: software RED for automated data collection and data processing. *J Appl. Crystallogr.* **2013**, *46*, 1863–1873.
- (5) Socrates, G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts*, 3. ed., repr. as paperback; Wiley: Chichester, **2010**.
- (6) Diana, E.; Rossetti, R.; Stanghellini, P. L.; Kettle, S. F. A. Vibrational Study of (η 5 - Cyclopentadienyl)metal Complexes. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 382–391.
- (7) Bailey, R. T.; Curran, A. H. The vibrational spectra and structure of crystalline cyclopentadienylthallium. *J. Mol. Structure* **1970**, *6*, 391–398.

10 SI zu “Observation of three different linker conformers in a scandium ferrocenedicarboxylate coordination polymer”

Supporting Information for

**Observation of Three Different Linker Conformers in a Scandium
Ferrocenedicarboxylate Coordination Polymer**

Jannik Benecke^a, Erik Svensson Grape^b, Tobias A. Engesser^a, A. Ken Inge^b and Helge
Reinsch^{a*}.

^aInstitute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-Universität, Max-Eyth Straße 2,
D-24118 Kiel, Germany

^bDepartment of Materials and Environmental Chemistry, Stockholm University, SE-106 91
Stockholm, Sweden

Index

1. Characterisation Methods.....	3
1.1 Powder X-Ray Diffraction	3
1.2 IR Spectroscopy	3
1.3 UV/VIS Spectroscopy	3
1.4 EDX and ESEM	3
1.5 CHN Analysis.....	3
1.6 Thermogravimetry.....	3
1.7 N ₂ and H ₂ O Sorption Measurements.....	3
1.8 EPR Spectroscopy	3
1.9 Mössbauer Spectroscopy	3
1.10 Electron Diffraction	4
1.11 Cyclic Voltammetry	4
2 Synthesis and Chemicals.....	5
3D Electron Diffraction Data	6
4 Rietveld Refinement	7
5 Structures	9
6 SEM.....	11
7 EDX Analysis.....	11
8 TG Analysis.....	12
9 CHN Analysis.....	13
10 Variable Temperature Powder X-ray Diffraction.....	14
11 IR Spectroscopy	15
12 UV/VIS Spectroscopy.....	16
13 EPR Spectroscopy	17
14 Mössbauer Spectroscopy	18
15 Sorption	18
16 Cyclic Voltammetry	20

1. Characterisation Methods

1.1 Powder X-Ray Diffraction

Different powder diffractometers were used in this work. For high resolution and PXRD measurements after sorption and thermogravimetric experiments, a STOE Stadi-MP powder diffractometer (Cu K α 1 radiation) was used. Furthermore, the variable temperature (VT) PXRD measurements were performed in transmission geometry with a STOE Stadi-P combi powder diffractometer (Cu K α 1 radiation) equipped with a capillary furnace. Therefore the samples were placed in 0.5 mm quartz capillaries. The PXRD experiments of the MOF deposited on gold electrodes were performed with a Panalytical X'Pert Pro MPD equipped with Göbel mirror and a PIXCel 1D detector using Cu K α radiation in reflection geometry.

1.2 IR Spectroscopy

The IR spectra of the samples were recorded with a Bruker ALPHA-FT-IR A220/D-01 spectrometer using an ATR-unit.

1.3 UV/VIS Spectroscopy

The UV/VIS spectra were recorded with an Agilent UV/VIS-NIR spectrometer in reflection geometry. Prior to the measurement the powders were mixed with BaSO₄.

1.4 EDX and ESEM

The EDX measurements were performed with an Apollo XL detector. Micrographs were recorded using a Philips ESEM XL 30.

1.5 CHN Analysis

CHN contents were determined with a vario MICRO cube element analyzer of the company Elementar.

1.6 Thermogravimetry

The thermogravimetric measurements were performed using a NETZSCH STA 409 CD analyser. The flow of air was adjusted to 75 mL/min. The heating rate for the TG measurement amounts to 4°C/min.

1.7 N₂ and H₂O Sorption Measurements

The sorption experiments were performed with a BEL Japan Inc. BELSORP-max using Nitrogen (77 K) and water vapour (298 K).

1.8 EPR Spectroscopy

All EPR spectra were measured with a Bruker EMXplus spectrometer with a PremiumX microwave bridge and a Bruker HQ X-Band cavity. The experiments were performed at X-Band microwave radiation of 9.86 GHz. The microcrystalline powder was measured in solid state at room temperature.

1.9 Mössbauer Spectroscopy

The Mössbauer spectrum was measured on a custom made Mössbauer spectrometer. The spectrum was recorded in linear transmission geometry. As the power unit, the "Mössbauer Drive System MR206A" and the "Mössbauer Velocity Transducer MVT-1000" from the company "Wissenschaftliche Elektronik GmbH" in Starnberg were used. As the source of

radiation, ^{57}Co in a Rhodium matrix with a starting activity of 25mCi was used. All shifts are denoted relative to α -iron. The resulting spectrum was fitted with the software FitSuite 1.0.4.

1.10 Electron Diffraction

The data collection was conducted on a JEOL JEM-2100 LaB_6 transmission electron microscope, equipped with a Timepix hybrid electron detector. Data were collected through the help of Instamatic¹ while continuously tilting the specimen. The acquired frames were processed using XDS.² The structures were solved using SHELXT³, where all the non-hydrogen atoms could be located in the initial structure solutions. The crystallographic information as well as data statistics can be seen in Tables S1 and S2. Reciprocal lattice projections were constructed using the software REDp.⁴

1.11 Cyclic Voltammetry

The cyclic voltammograms were measured on an EG&G Princeton Applied Research/Model 273A using an Ag rod as a pseudo reference electrode and Pt as counter electrode. The MOF coated gold electrode consists of a glass substrate with a 50°Å titanium adlayer and a 200nm evaporated gold film on the surface. A solution of 0.01 mol/l NaPF_6 in acetonitrile was used as electrolyte. As reference a minute amount of ferrocene was dissolved in the electrolyte and a CV was recorded with a blank gold electrode.

2 Synthesis and Chemicals

Scandium nitrate pentahydrate ($\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, abcr, 99.9%) and 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid (H_2FcDC , Alfa Aesar, 99%) were used as obtained and without further purification.

For the synthesis of CAU-50, scandium nitrate pentahydrate ($\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) (65.8 mg, 0.2050 mmol) and 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid (H_2FcDC) (56.5 mg, 0.2050 mmol) were used in a molar ratio of 1:1. Thereafter the reactants were placed in a Duran®-glass reactor (volume 8 mL). The solvent mixture of water (2 mL) and DMF (2 mL) and a stirring bar were added to the reactor. Afterwards the reactor was sealed and placed in an aluminium block and heated up to 95°C for 90 min under stirring. After the cooling process, the reaction product was filtered off and the orange powder was washed with 5 mL of DMF/water mixture (1:1). The powder was dried at room temperature in air overnight (yield: 66.2%). Afterwards the sample was stirred at room temperature in 5 mL MeOH overnight to remove residual solvent molecules.

3D Electron Diffraction Data

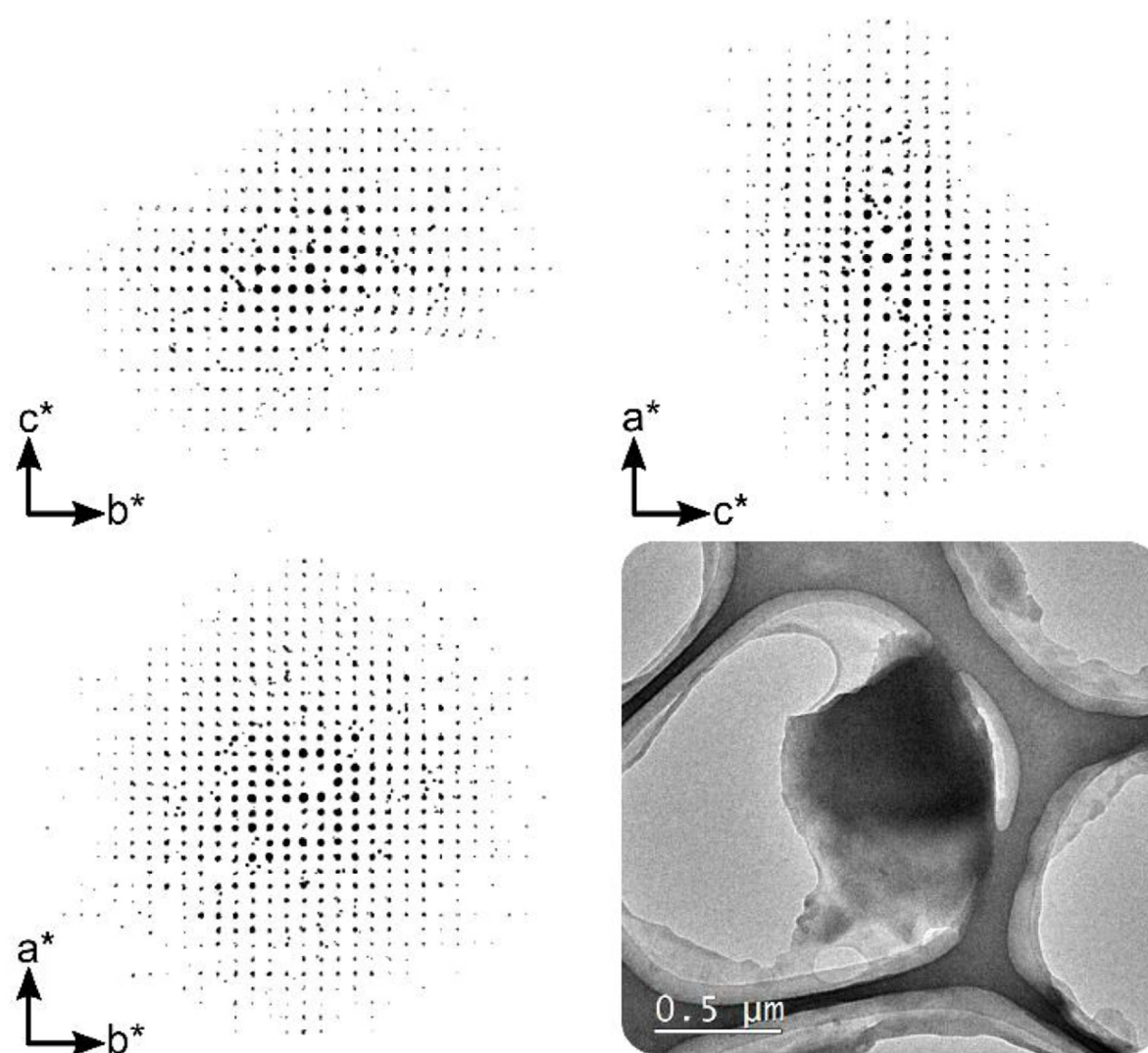


Figure S1. Reciprocal space projections of 3D ED data acquired from a crystal of CAU-50 (bottom right).

Table S1. Crystallographic table for 3D electron diffraction data of CAU-50.

Specimen	CAU-50
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Pnna</i> (No. 52)
Unit cell dimensions	$a = 18.05 \text{ \AA}$ $b = 15.90 \text{ \AA}$ $c = 13.54 \text{ \AA}$
Volume (\AA^3)	3887 \AA^3
Z	4
Rotation range	117.56° (-56.63 to 60.93°)
Index ranges	$-22 \leq h \leq 22$ $-19 \leq k \leq 19$ $-16 \leq l \leq 16$
Reflections collected	15092
Independent reflections	3885 [$R(\text{int}) = 0.2417$]
Completeness (to 0.8 \AA resolution)	98.0 %
R_1 (ED model) [$I > 2\sigma(I)$]	0.2336

4 Rietveld Refinement

The structure solution from electron diffraction data was used as starting point for further refinement based on PXRD data. Therefore the indexed cell parameters ($a = 17.425(2) \text{ \AA}$, $b = 15.292(2) \text{ \AA}$, $c = 13.225(2) \text{ \AA}$) were imposed and the thus resulting model was optimised by force-field calculations using the Universal force field as implemented in the Material Studio software.⁵ The resulting model was refined by Rietveld methods using TOPAS academics.⁶ The organic units were treated as rigid bodies while all other atoms were freely refined using element specific temperature factors and distance restraints. The final Rietveld plot and some relevant parameters are summarised in Figure S2 and Table S2 below. Materials Studio was also used to generate a model bearing protons using the implemented “add hydrogen” option. The resulting model did not show any cavities accessible for molecules with the size of nitrogen. CCDC-2014713 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

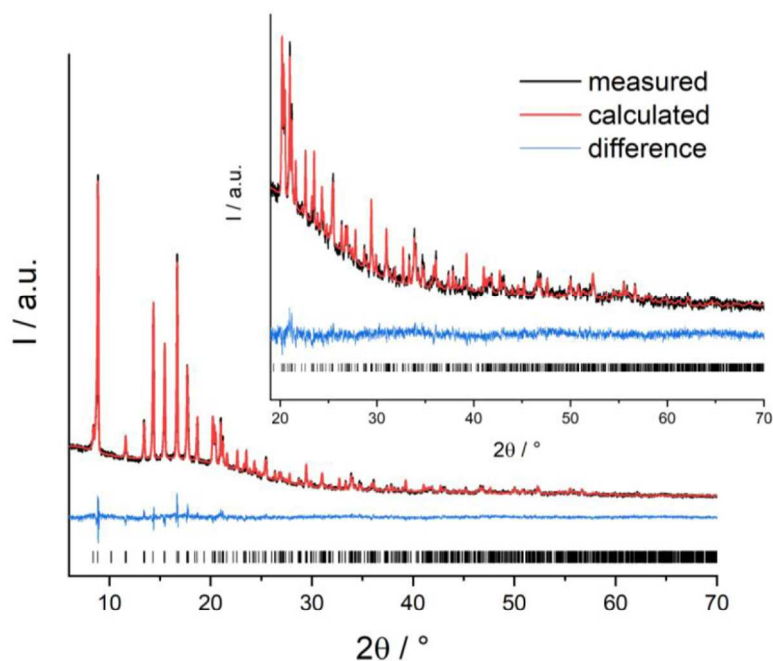


Figure S2: Rietveld-plot of CAU-50 with measured (black), calculated (red) and difference plots (blue). Vertical bars mark the allowed peak positions.

Table S2. Crystallographic table of CAU-50.

Compound	CAU-50
Formula sum	$[\text{Sc}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{FeC}_{10}\text{H}_8-\text{CO}_2)_3]$
Space group	<i>Pnna</i>
Crystal system	orthorhombic
Cell parameters	$a = 17.4287(5) \text{ \AA}$ $b = 15.2905(5) \text{ \AA}$ $c = 13.2195(5) \text{ \AA}$
R_{WP}	2.5 %
GoF	1.8
R_{Bragg}	1.5 %

5 Structures

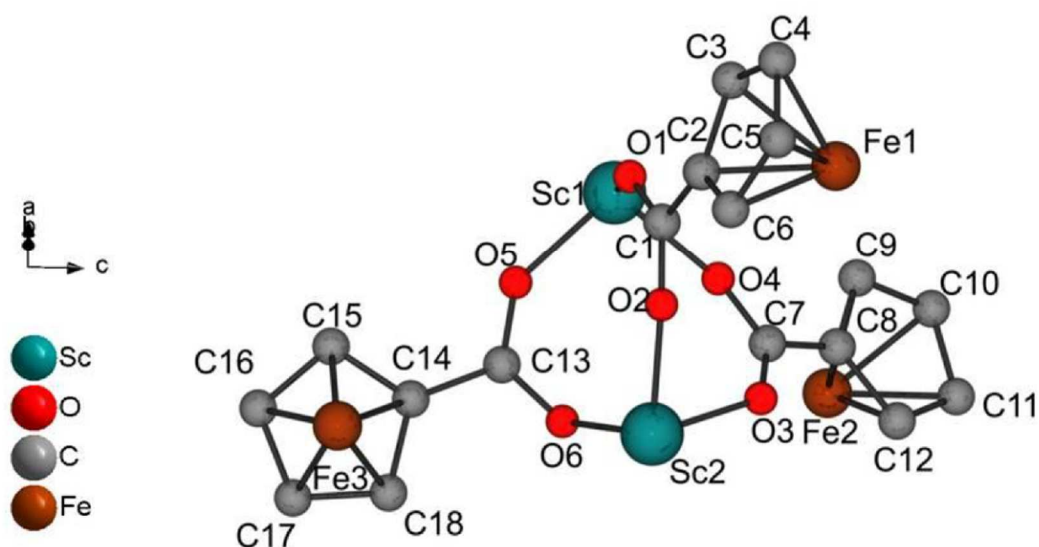


Figure S3. Asymmetric unit of the title compound.

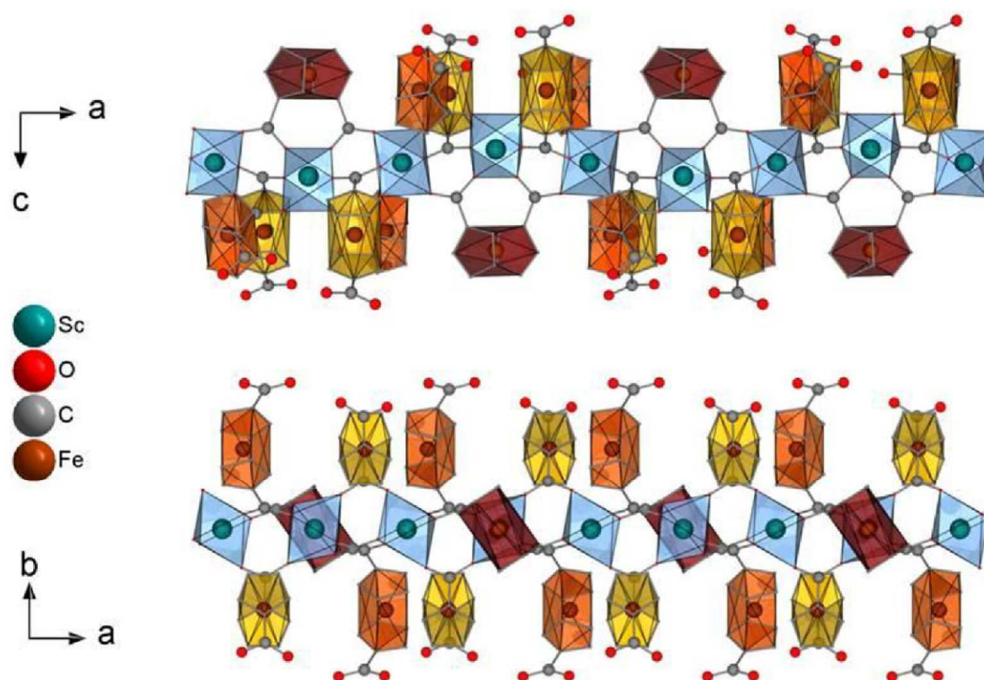


Figure S4. Representation of the coordinating linker molecules at the ScO_6 octahedra of CAU-50 seen along the b -axis (top) and c -axis (bottom). The different conformers of FcDC^{2-} in the structure are shown as red (antiperiplanar), orange (anticlinal) and yellow polyhedra (synclinal).

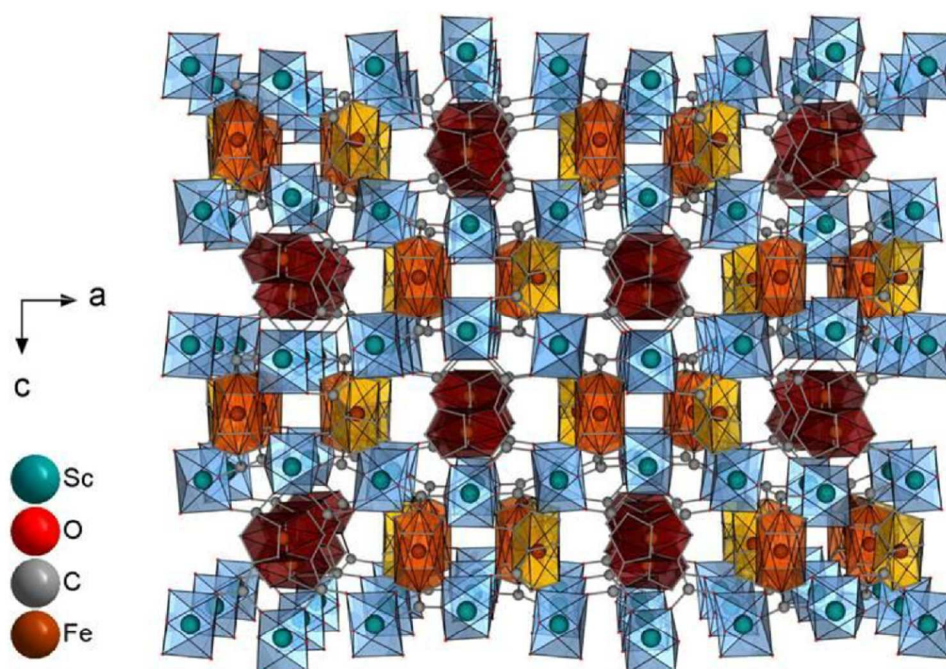


Figure S5. Representation of the structure of CAU-50 seen along the b -axis. The different conformers of FcDC^{2-} in the structure are shown as red (antiperiplanar), orange (anticlinal) and yellow polyhedra (synclinal).

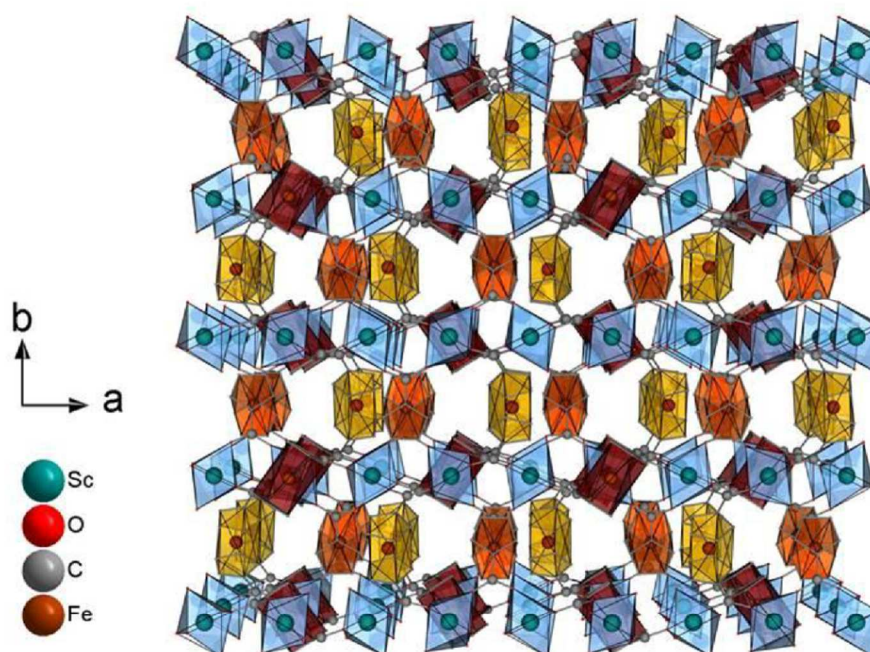


Figure S6. Representation of the structure of CAU-50 seen along the c -axis. The different conformers of FcDC^{2-} in the structure are shown as red (antiperiplanar), orange (anticlinal) and yellow polyhedra (synclinal).

6 SEM

**Figure S7.** SEM Micrograph of CAU-50.

7 EDX Analysis

Table S3. Comparison of the measured and calculated Fe/Sc-Ratio of the title compound.

Sample	Fe-Ratio	Sc-Ratio
Calculated	1.5	1.0
1 st Measurement	1.5	1.0
2 nd Measurement	1.5	1.0
3 rd Measurement	1.5	1.0

8 TG Analysis

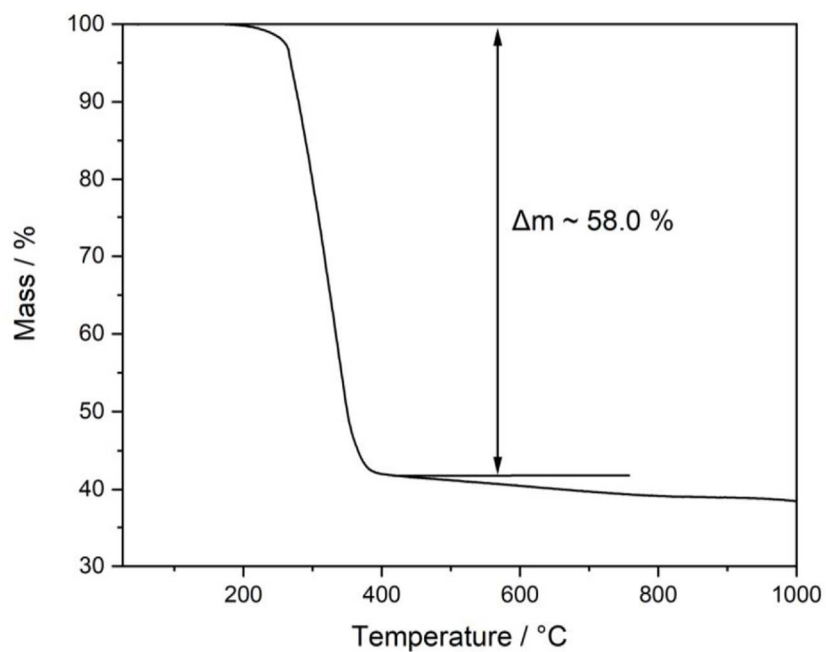


Figure S8. TG curve of CAU-50.

Table S4. Comparison of the measured and calculated mass loss observed in the TG curve of CAU-50. The calculated value is based on the formula $[\text{Sc}_2(\text{FeC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4)_3]$.

TG	Measured / %	Calculated / %	
CAU-50			
200 – 400 °C	58.0	58.3	Linker decomposition
Residue	42.0	41.7	$\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$

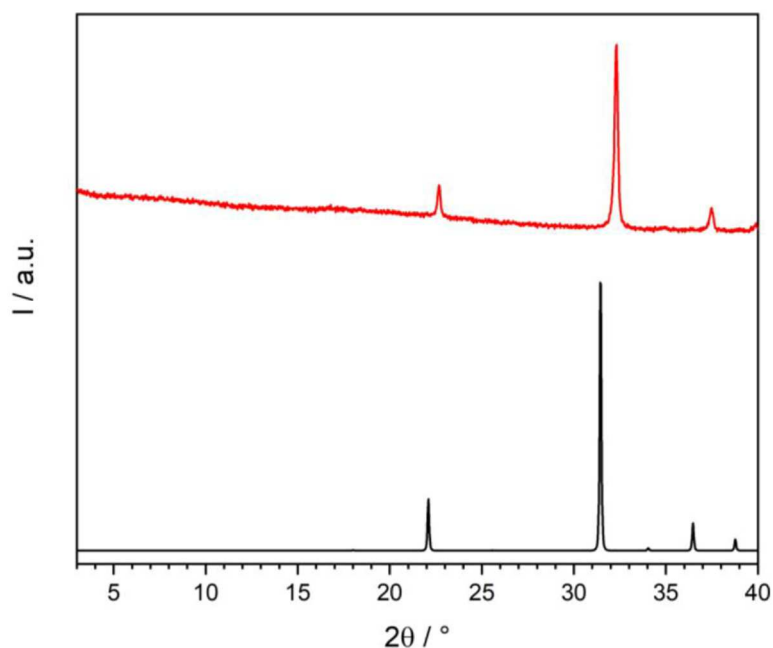


Figure S9. PXRD measurements of CAU-50 after TG measurement (red) and as comparison the calculated PXRD pattern of Sc_2O_3 (black).⁷ The small shift of the reflection to higher 2θ could be explained by a partial doping of Sc_2O_3 with the smaller Fe^{3+} ions.

9 CHN Analysis

Tab. S5 Comparison of the measured and calculated CHN values of CAU-50.

Compound	N / wt%	C / wt%	H / wt%
CAU-50	0.5	47.1	3.0
Calc. $[\text{Sc}_2(\text{FeC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4)_3] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O} \cdot 0.7 \text{ C}_3\text{H}_7\text{NO}$	0.7	47.3	3.0

10 Variable Temperature Powder X-ray Diffraction

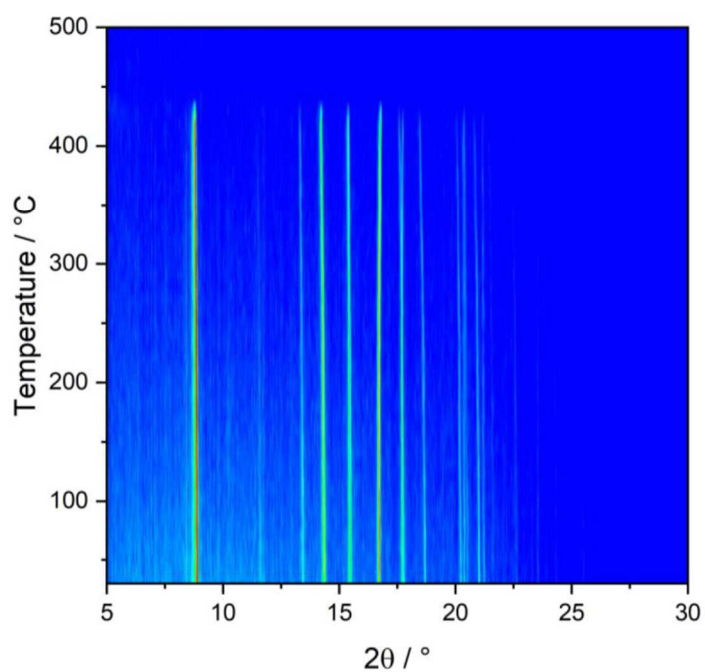


Figure S10. Results of the VT-PXRD measurement ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) of CAU-50.

11 IR Spectroscopy

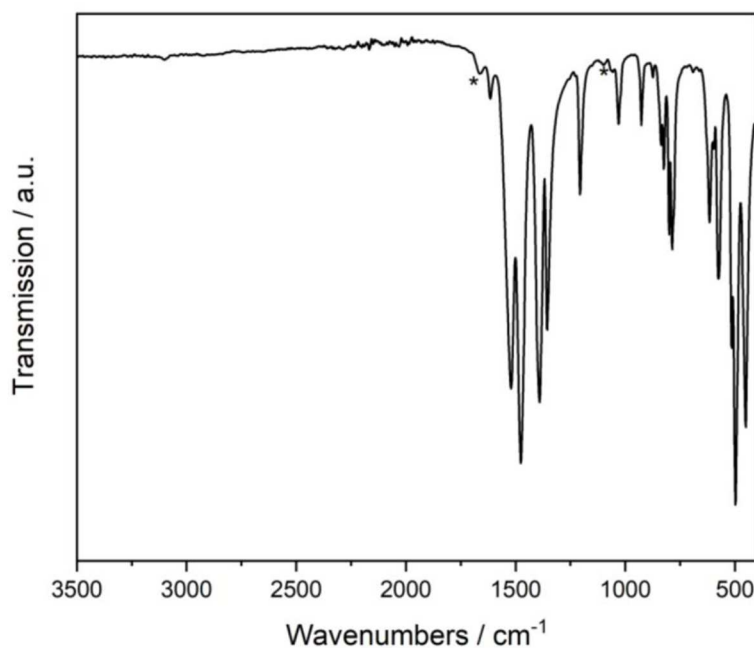


Figure S11. IR spectrum of CAU-50. The IR bands of traces of DMF molecules are labelled with asterisks.

Table S6. Assignment of the vibrational bands.⁸

Compound	Infrared Bands / cm^{-1}	Vibrations
CAU-50	3102	aromatic $\nu\text{C-H}$
	1673	$\nu\text{C=O}$ (DMF)
	1522	$\nu\text{C-O-O}$
	1472	$\nu\text{C=C}$
	1350	$\nu\text{C-O-O}$
	1091	$r\text{CH}_3\text{-N}$ (DMF)
	800	$\delta\text{C-H}$
	771	$\delta\text{C-H}$

12 UV/VIS Spectroscopy

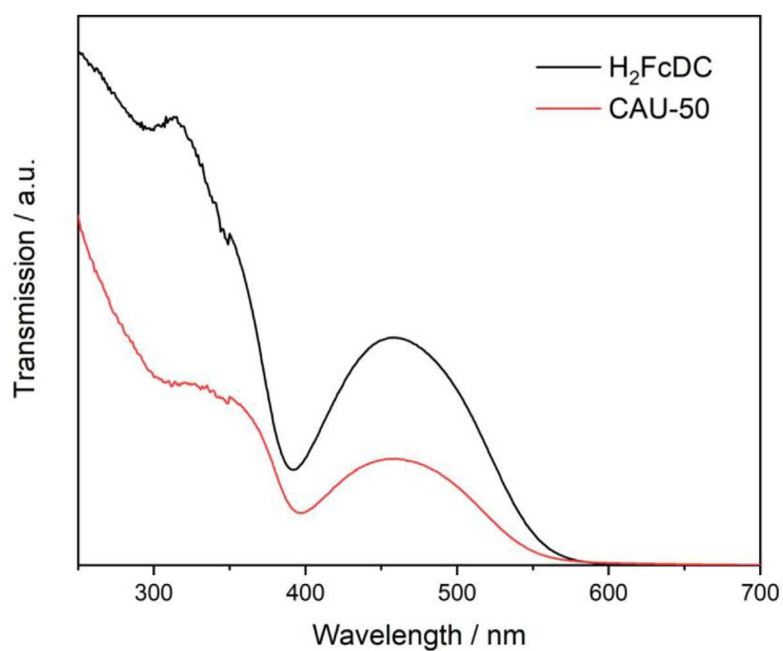


Figure S12. UV/VIS spectrum of CAU-50. In the UV/vis spectra of CAU-50, the absorption bands of the electronic transitions of the ferrocene complex could be clearly detected at 335 nm and 458 nm. For H₂FcDC these transitions are located at 315 nm and 459 nm. According to the literature, the absorption bands of the corresponding electronic dd-transitions for pure ferrocene ($^1A_{1g}$ to a^1E_{1g} and $^1A_{1g}$ to b^1E_{2g}) are observed at 325 nm and 440 nm.⁹

13 EPR Spectroscopy

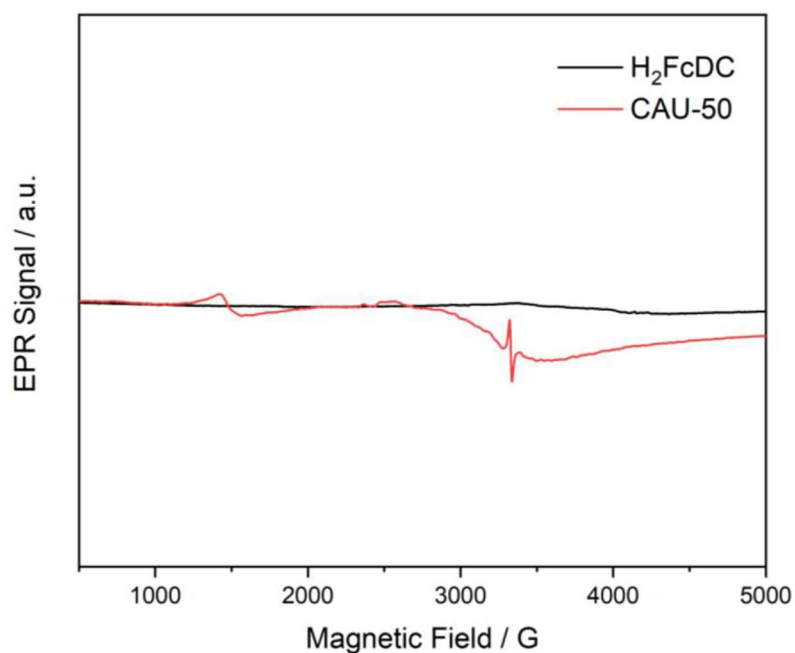


Figure S13. EPR spectra of CAU-50 (red) in comparison to the EPR silent H_2FcDC (black). The spectrum of CAU-50 shows two different signals, at 1480 G (g -factor = 4.20) and a small second signal at 3335 G (g -factor = 2.00). The broad signal at smaller Gauss values can be assigned to traces of the oxidized linker molecule (ferroceniumdicarboxylate)¹⁰ while the signal at higher Gauss values can be assigned to the presence of a negligibly small contamination with an organic radical.

14 Mössbauer Spectroscopy

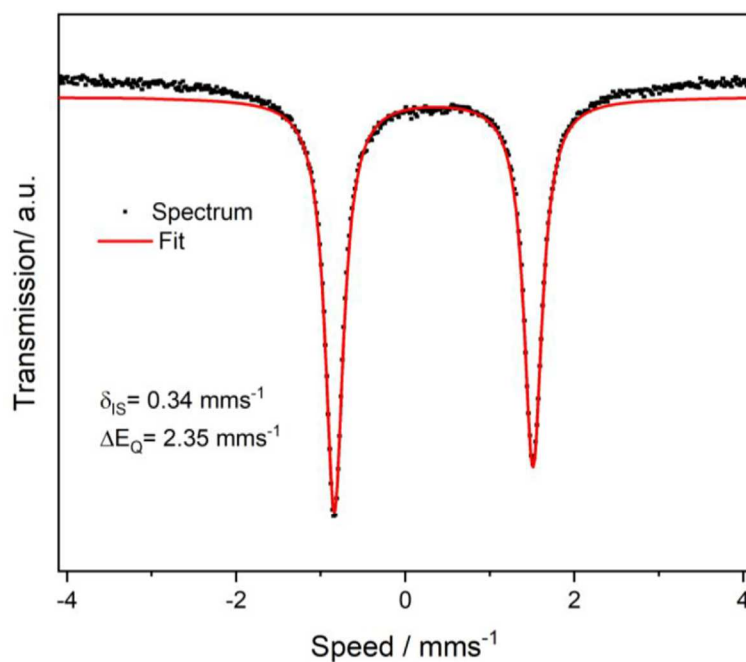


Figure S14. Mössbauer spectrum of CAU-50. The Mössbauer spectrum of the title compound shows a characteristic doublet with an isomeric shift of 0.34 mms^{-1} and a quadrupole splitting of 2.35 mms^{-1} , which is characteristic for ferrocene and the oxidation state +2 of the iron cation.¹¹

15 Sorption

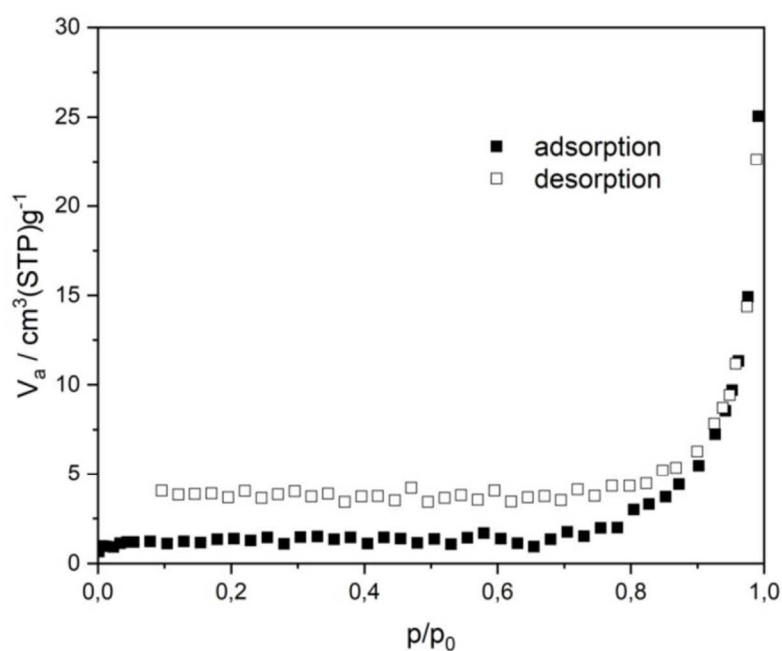


Figure S15. N₂ sorption isotherm of CAU-50 at 77 K. For the sorption experiment the sample was activated at 160 °C for 16h.

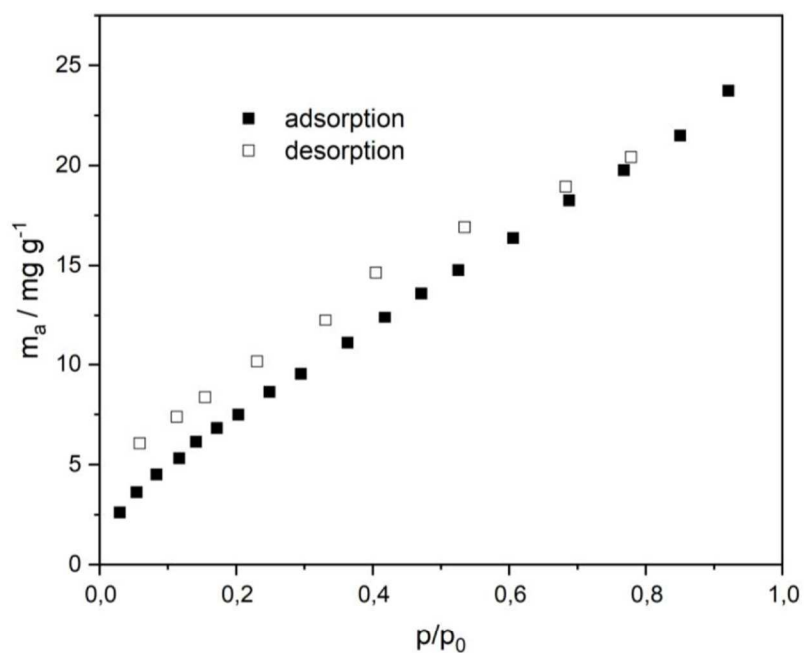


Figure S16. H₂O sorption isotherm of CAU-50 at 298 K. For the sorption experiment the sample was activated at 120 °C for 16h.

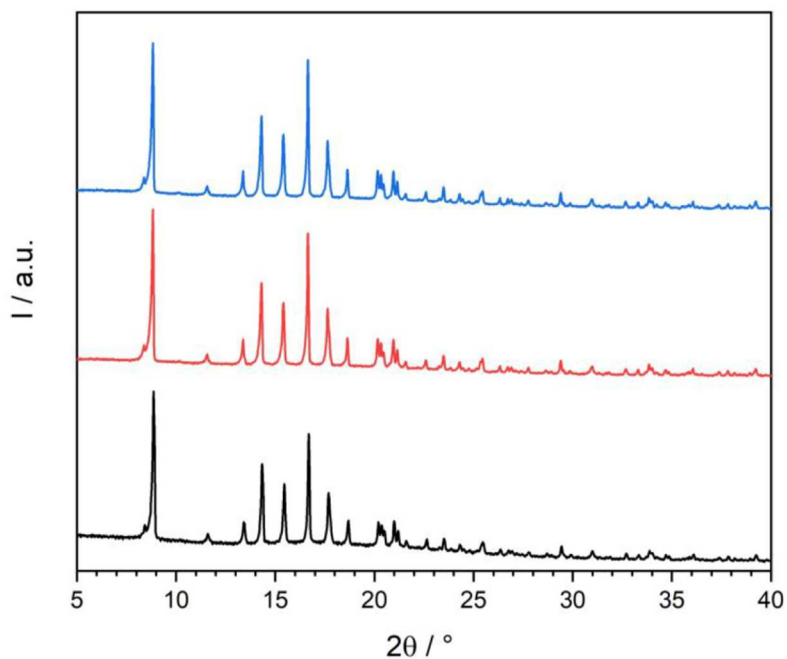


Figure S17. PXRD measurements of CAU-50 after N₂-Sorption (red) and after H₂O-Sorption (blue) in comparison to pristine CAU-50 (black).

16 Cyclic Voltammetry

CAU-50 was deposited in a matrix of the copolymer Nafion on the gold electrode. The gold electrodes were previously cleaned with 2-propanol by an ultrasonic bath treatment. The title compounds (8 mg) were dispersed in a solution consisting of ethanol, water and Nafion (1 mL, 6 mL and 30 μ l, respectively) in an ultrasonic bath for 30 min. Afterwards a liquid film of the dispersion was deposited on the electrode and dried in air over night. This procedure was repeated twice.

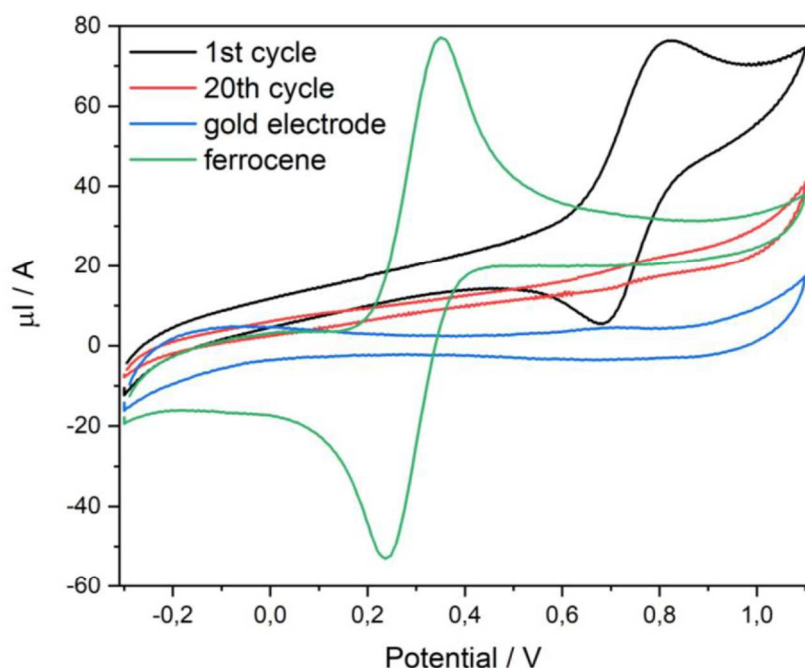


Figure S18. CV curve of CAU-50 on gold electrode: 1st cycle (black) and 20th cycle (red) using an Ag rod as a pseudo reference electrode. For comparison, the curves of the pure gold electrode (blue) and ferrocene in solution (green) are also shown. Solvent: acetonitrile, electrolyte: 0.01 mol/l NaPF₆, working electrode: gold electrode, reference electrode: Ag rod and counter electrode: Pt rod

The reversible redox event, detected at 0.82 V (oxidation wave) and 0.68 V (reduction wave) can be assigned to the redox process of $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]/[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$. The decreasing signal intensity of the oxidation and reduction waves can be explained by the progressive blocking process of the redox active center during the cycles. The washing process of the MOF coated electrode with acetonitrile leads to an increasing signal intensity of the redox process (Figure S19) because the blocked ferrocene sites are regenerate. Furthermore PXRD measurements after the CV measurements show the stability of the framework (Figure S20).¹²

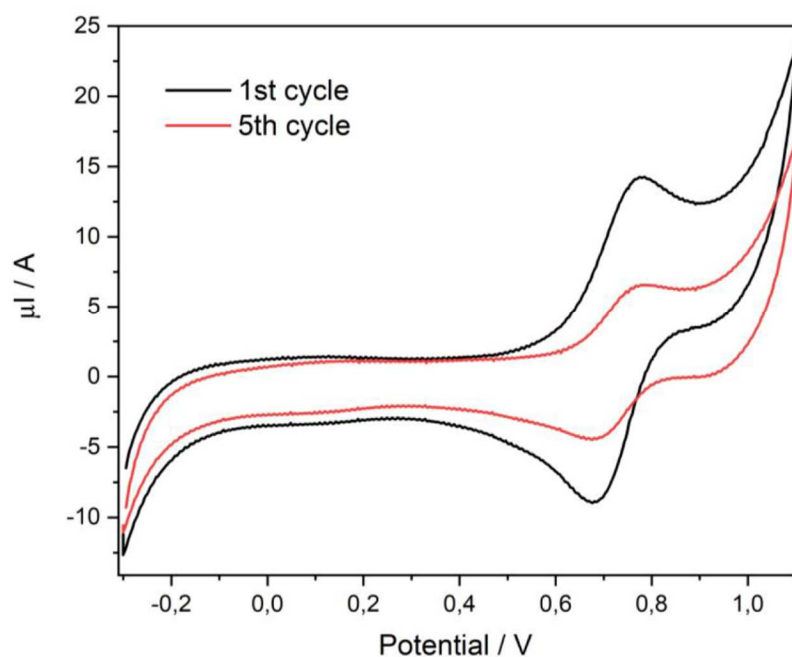


Figure S19. CV curve of CAU-50 (black (1st cycle) and red (5th cycle)) after washing the MOF coated gold electrode with acetonitrile. Solvent: acetonitrile, electrolyte: 0.01 mol/l NaPF_6 , working electrode: gold electrode, reference electrode: Ag rod and counter electrode: Pt rod.

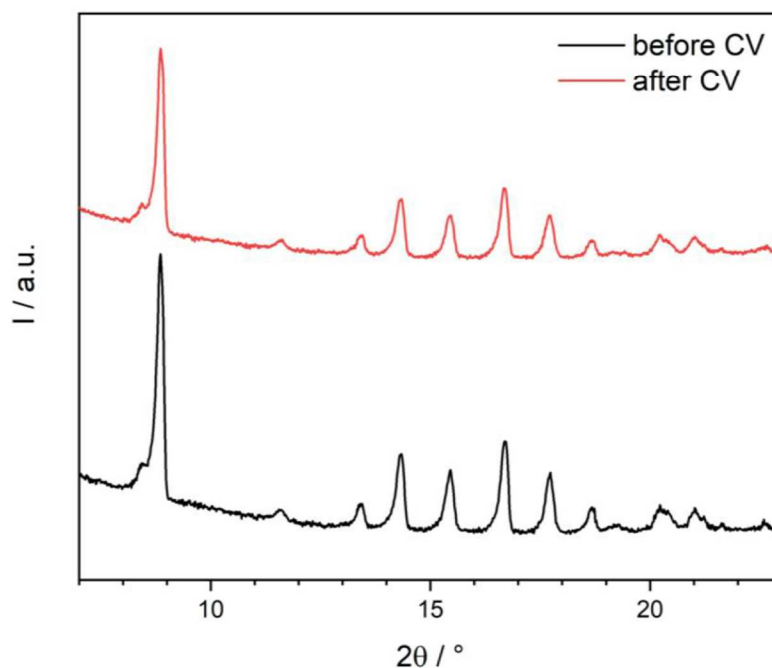


Figure S20. PXRD patterns of the CAU-50 deposited on gold electrode before (black) and after the CV experiment (red).

16 References

- 1 M. Roslova, S. Smeets, B. Wang, T. Thersleff, H. Xu and X. Zou, *Towards cross-platform automated rotation electron diffraction*, 2019.
- 2 W. Kabsch, *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.*, 2010, **66**, 125–132.
- 3 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2008, **64**, 112–122.
- 4 W. Wan, J. Sun, J. Su, S. Hovmöller and X. Zou, *J. Appl. Crystallogr.*, 2013, **46**, 1863–1873.
- 5 *Materials Studio Version 5.0*, Accelrys Inc, San Diego, 2009.
- 6 *Topas Academics 4.2*, Coelho Software, Brisbane, 2007.
- 7 O. Knop and J. M. Hartley, *Can. J. Chem.*, 1968, **46**, 1446–1450.
- 8 a) R. T. Bailey and A. H. Curran, *J. Mol. Struct.*, 1970, **6**, 391–398; b) E. Diana, R. Rossetti, P. L. Stanghellini and S. F. A. Kettle, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 382–391; c) S. Olejnik, *Clays Clay Miner.*, 1971, **19**, 83–94; d) G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*, Wiley, Chichester, 3rd edn., 2010;
- 9 a) H. B. Gray, Y. S. Sohn and N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3603–3612; b) M.-M. Rohmer, A. Veillard and M. H. Wood, *Chem. Phys. Lett.*, 1974, **29**, 466–468;
- 10 R. Prins, *Mol. Phys.*, 1970, **19**, 603–620.
- 11 a) M. Reiners, D. Baabe, P. Schweyen, M. Freytag, P. G. Jones and M. D. Walter, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, **2017**, 388–400; b) P. Schwerdtfeger, T. Söhnel, M. Pernpointner, J. K. Laerdahl and F. E. Wagner, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 5913–5924;
- 12 J. Benecke, E. S. Grape, A. Fuß, S. Wöhlbrandt, T. A. Engesser, A. K. Inge, N. Stock and H. Reinsch, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 14, 9969 - 9978.

11 SI zu “A flexible and porous ferrocene based gallium MOF with MIL-53 architecture.”

European Journal of Inorganic Chemistry

Supporting Information

A Flexible and Porous Ferrocene-Based Gallium MOF with MIL-53 Architecture

Jannik Benecke, Alexander Fuß, Tobias A. Engesser, Norbert Stock, and Helge Reinsch*

Content

1 Characterisation Methods.....	2
1.1 Powder X-Ray Diffraction.....	2
1.2 IR Spectroscopy.....	2
1.3 RAMAN Spectroscopy	2
1.4 UV/VIS Spectroscopy	2
1.5 EDX-Analysis and SE-Microscope	2
1.6 Elemental Analysis.....	2
1.7 Thermogravimetry.....	2
1.8 N ₂ - and H ₂ O-Sorption Measurements	2
1.9 EPR Spectroscopy	2
1.10 Mössbauer Spectroscopy.....	2
1.11 Cyclic Voltammetry	3
1.12 Rietveld Refinement.....	3
2 PXRD Measurements.....	4
3 Chemical Stability	7
4 TG-Analysis.....	8
5 UV/VIS-spectroscopy	10
6 EPR Spectroscopy	11
7 Cyclovoltammetry	12
8 SEM	14
9 CHN Analysis	14
10 Rietveld Refinement	15
11 Crystal Structures.....	16
12 IR- and Raman Spectroscopy.....	21
13 Gas Phase Guest Loading.....	24
14 Literature	25

1 Characterisation Methods

1.1 Powder X-Ray Diffraction

Different powder diffractometers were used in this work. For high resolution and PXRD pattern measurements after sorption and thermogravimetric experiments, a STOE Stadi-MP powder diffractometer (Cu K α 1 radiation) was used. Furthermore, the variable temperature (VT) PXRD measurements were performed in transmission geometry with a STOE Stadi-P combi powder diffractometer (Cu K α 1 radiation) equipped with a capillary furnace. Therefore the samples were placed in a 0.5 mm quartz capillary. The PXRD experiment of the MOF deposited on a gold electrode was performed with a Panalytical X'Pert Pro MPD equipped with Göbel mirror and a PIXCel 1D using Cu K α radiation in reflection geometry.

1.2 IR Spectroscopy

The IR Spectra of the samples were recorded with a Bruker ALPHA-FT-IR A220/D-01 spectrometer using an ATR-unit.

1.3 RAMAN Spectroscopy

Raman spectra were recorded at RT on a Bruker RAM II FT-Raman spectrometer using a liquid nitrogen cooled, highly sensitive Ge detector, 1064 nm radiation and 3 cm⁻¹ resolution.

1.4 UV/VIS Spectroscopy

The UV/VIS spectra were recorded with an Agilent UV/VIS-NIR-spectrometer in reflection geometry. Prior to the measurement the powders were mixed with BaSO₄.

1.5 EDX-Analysis and SE-Microscope

The EDX measurements were performed with a Gemini Ultra55Plus analyser equipped with an Oxford SD-Detector. Micrographs were recorded using a Philips ESEM XL 30.

1.6 Elemental Analysis

CHNS contents were determined with a HEKAtech Euro EA Elemental Analyser.

1.7 Thermogravimetry

The thermogravimetric measurements were performed using a NETZSCH STA 409 CD analyser. The flow of air was adjusted to 75 mL/min. The heating rate for the TG measurement amounts to 4°C/min.

1.8 N₂- and H₂O-Sorption Measurements

The sorption experiments were performed with a BEL Japan Inc. BELSORP-max (Nitrogen (77 K) and water vapour (298 K)).

1.9 EPR Spectroscopy

All EPR spectra were measured with a Bruker EMXplus spectrometer with a PremiumX microwave bridge and a Bruker HQ X-Band cavity. The measured experiments were performed at X-Band microwave radiation of 9.86 GHz. The powder was measured in solid state at room temperature.

1.10 Mössbauer Spectroscopy

The Mössbauer spectrum was measured on a custom made Mössbauer spectrometer. The spectrum was recorded in linear transmission geometry. As the power unit, the "Mössbauer Drive System MR206A" and the "Mössbauer Velocity Transducer MVT-1000" from the company "Wissenschaftliche Elektronik GmbH" in Starnberg were used. As the source of radiation, ⁵⁷Co in a Rhodium matrix with a starting activity of 25mCi was used. All shifts are denoted relative to α -iron. The resulting spectra were fitted with the software FitSuite 1.0.4.

1.11 Cyclic Voltammetry

The cyclic voltammograms were measured on an EG&G Princeton Applied Research/Model 273A using an Ag rod as a pseudo reference electrode and Pt as counter electrode. The MOF coated gold electrode consists of a glass substrate with a 50°Å titanium adlayer and a 200nm evaporated gold film on the surface. A solution of 0.01 mol/l NaPF₆ in acetonitrile was used as electrolyte. As reference a minute amount of ferrocene was dissolved in the electrolyte and a CV was recorded with a blank gold electrode.

1.12 Rietveld Refinement

The patterns of all presented compounds could be indexed with a triclinic unit cell very similar to the one of the previously reported Al-MIL-53-FcDC. Hence this crystal structure was used as starting point for the Rietveld refinements using TOPAS academics.^[1] The indexed parameters were imposed to the known structure and the structure was subsequently optimized by force-field calculations using the universal force field as implemented in Materials Studio.^[2] For the refinement, the carbon backbones of the linker molecules were constrained as rigid bodies while all other atoms were freely refined using only distance restraints and element specific temperature factors. In addition, a slight preferred orientation along 001 or 110 was taken into account. For the I₂-loaded MOF, the guest molecules could be successfully identified by Fourier synthesis. For the pyrazine-loaded MOF all attempts to localise the guest molecules failed, indicating that the guests are adsorbed in a non-ordered fashion. Therefore the electron density of the pyrazine molecules was modelled using dummy carbon atoms with suitable occupancy corresponding to the loading amount. The Rietveld plots and the most important figures of merit are shown in the manuscript or below in section 5.

2 PXRD Measurements

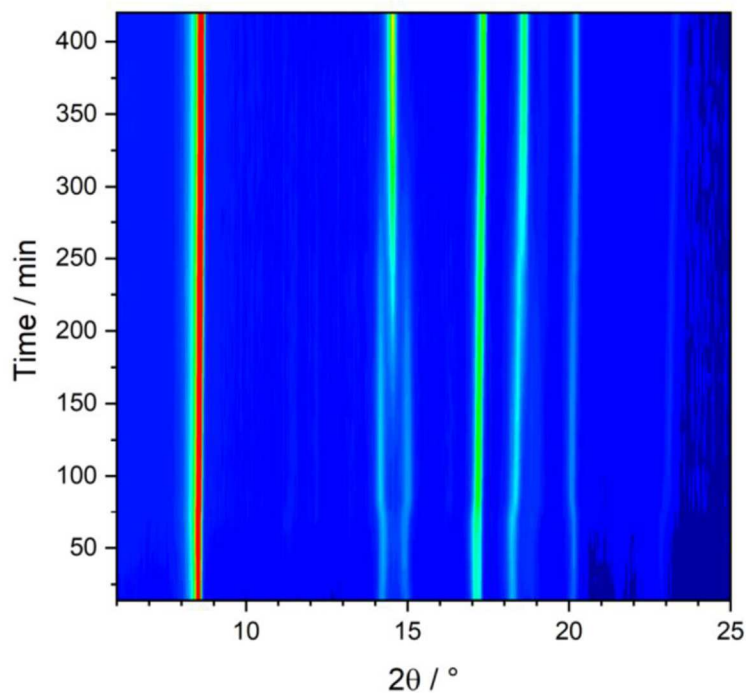


Figure S1. PXRD measurement of the transformation of Ga-MIL-53FcDC-as to Ga-MIL-53-FcDC-ac. Therefore, the sample of Ga-MIL-53FcDC-as was put on a filter paper when still slightly humid and was measured in repetition mode under ambient conditions.

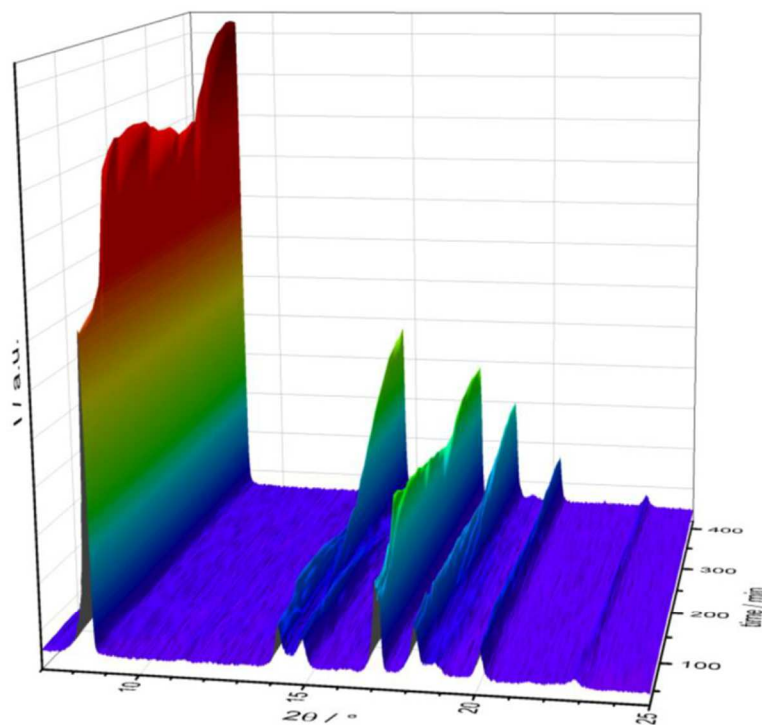


Figure S2. PXRD measurement of the transformation of Ga-MIL-53FcDC-as to Ga-MIL-53-FcDC-ac. Therefore, the sample of Ga-MIL-53FcDC-as was put on a filter paper when still slightly humid and was measured in repetition mode under ambient conditions.

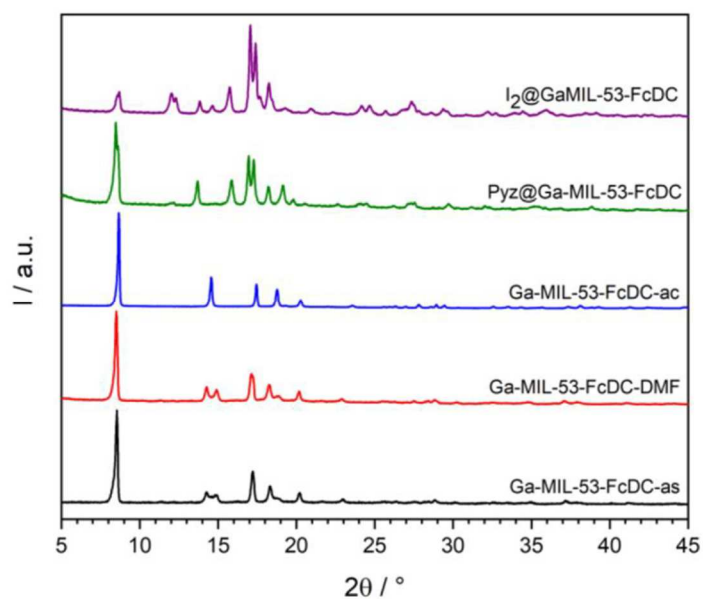


Figure S3. Comparison of the PXRD pattern of Ga-MIL-53FcDC-as (black), Ga-MIL-53-FcDC-DMF (red), Ga-MIL-53-FcDC-ac (blue), Pyz@Ga-MIL-53-FcDC (green) and $I_2@Ga-MIL-53-FcDC$ (purple).

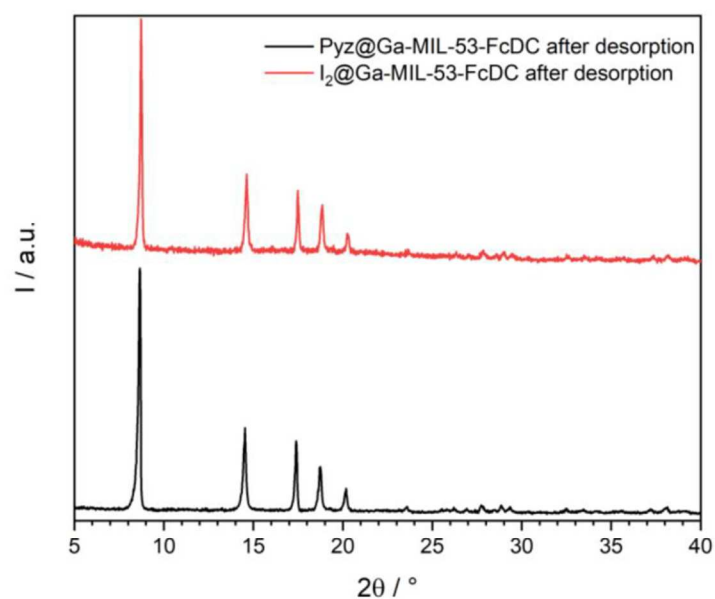


Figure S4. PXRD measurements of $Pyz@Ga-MIL-53-FcDC$ (black) and $I_2@Ga-MIL-53-FcDC$ (red) after the desorption of the guest molecules.

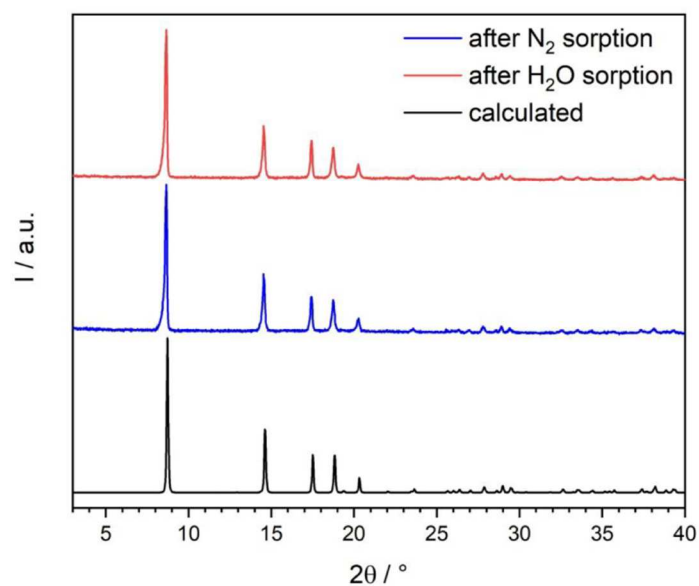


Figure S5. PXRD measurements of Ga-MIL-53-FcDC-ac after N₂ sorption (blue) and Ga-MIL-53-FcDC-ac after H₂O sorption (red) in comparison to the calculated pattern of Ga-MIL-53-FcDC (black).

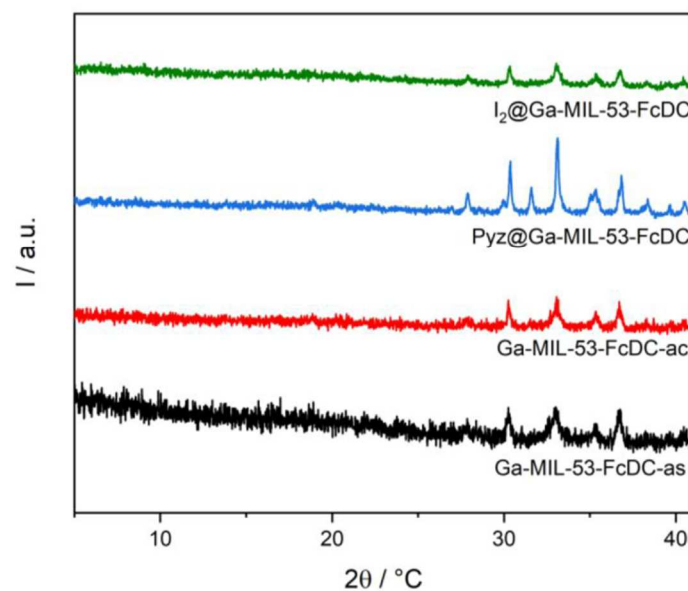


Figure S6. PXRD measurements of the thermogravimetric residues of title compounds.^[3]

3 Chemical Stability

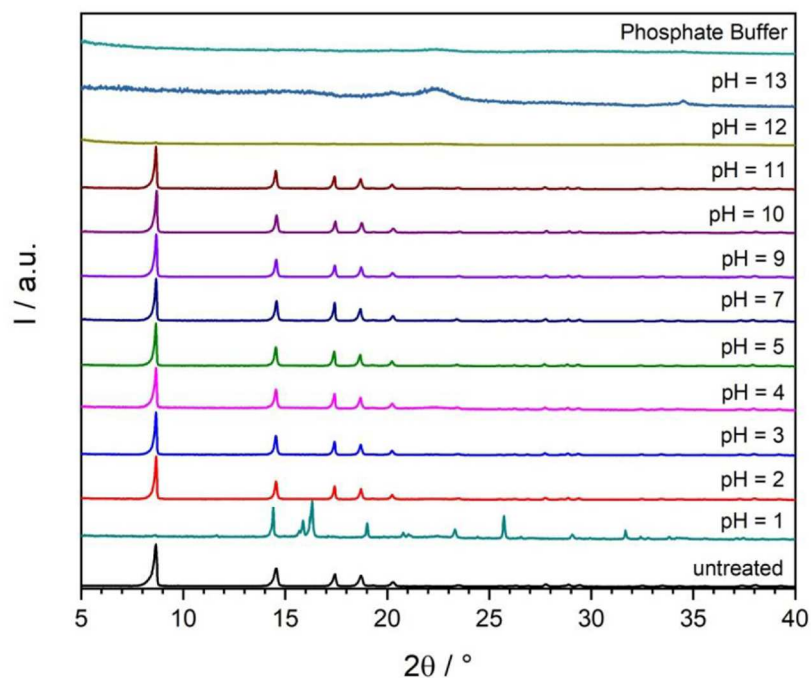


Figure S7. PXRD patterns of Ga-MIL-53-FcDC-ac treated in different solutions, which were produced by using sodium hydroxide and hydrochloric acid. For the stability tests, 8 mg of Ga-MIL-53-FcDC were mixed with 4 mL of the different solutions and stirred for 24 h prior to recovery and measurement.

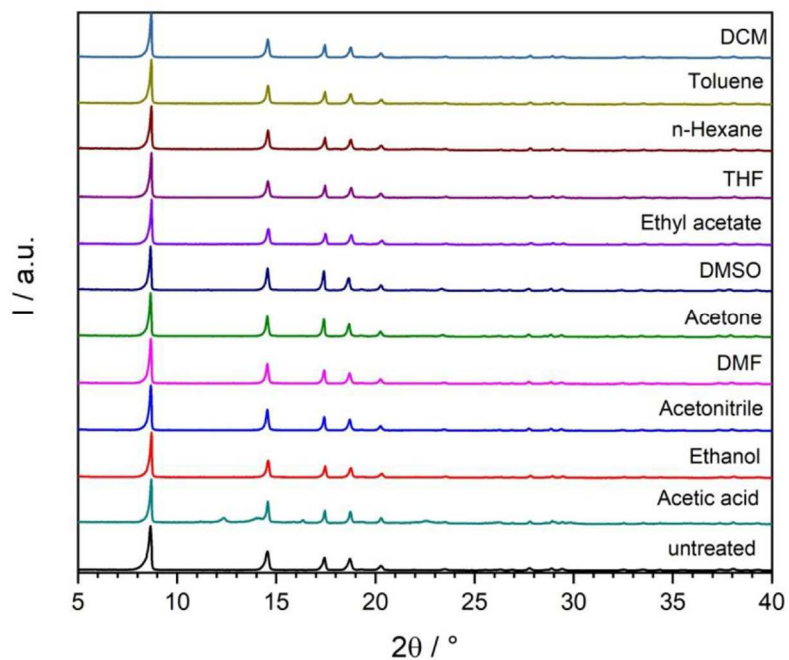


Figure S8. PXRD patterns of Ga-MIL-53-FcDC after solvent stability tests in organic solvents. 2 mL of the organic substances were added to 8 mg of Ga-MIL-53-FcDC, respectively, and were stirred for 24 h prior to recovery and measurement.

4 TG-Analysis

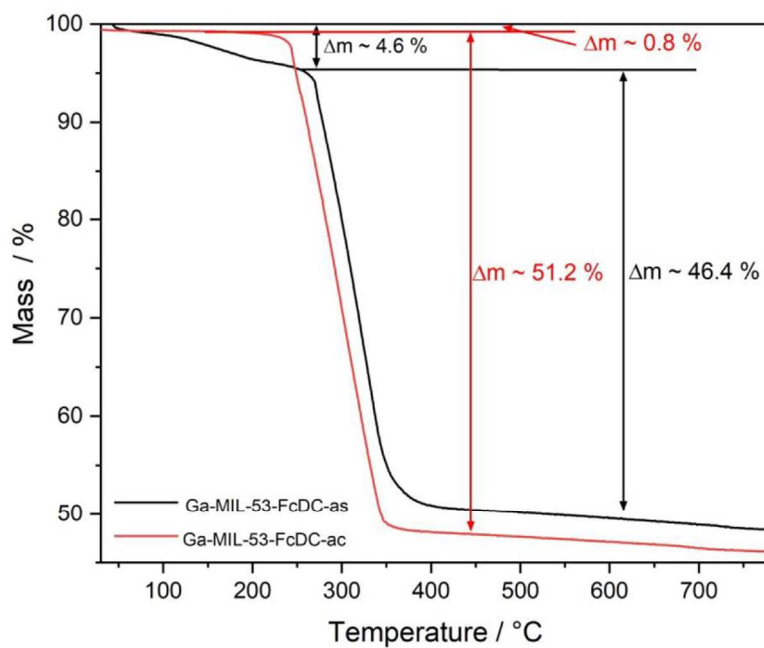


Figure S9. TG curve of Ga-MIL-53-FcDC-as (black) and Ga-MIL-53-FcDC-ac (red).

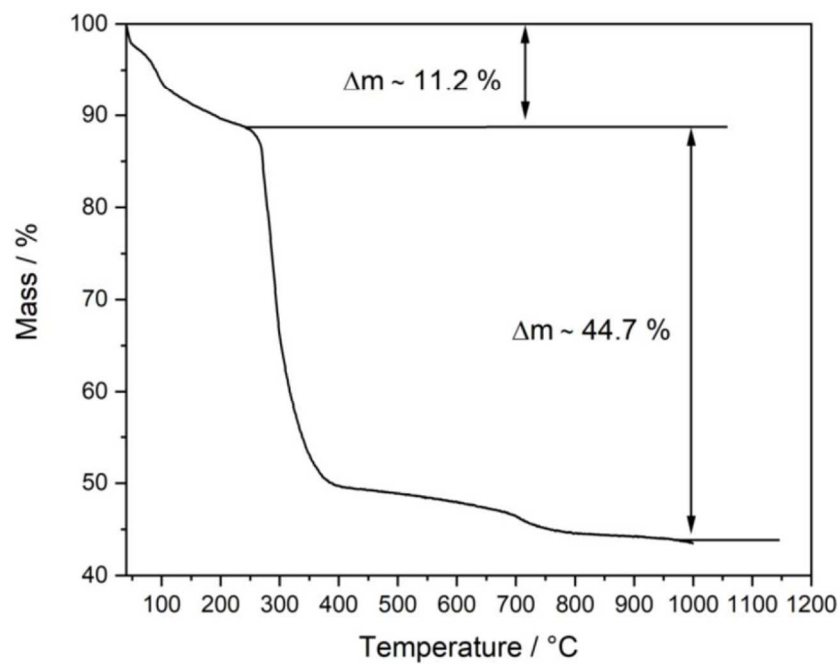


Figure S10. TG curve of Pyz@Ga-MIL-53-FcDC (black).

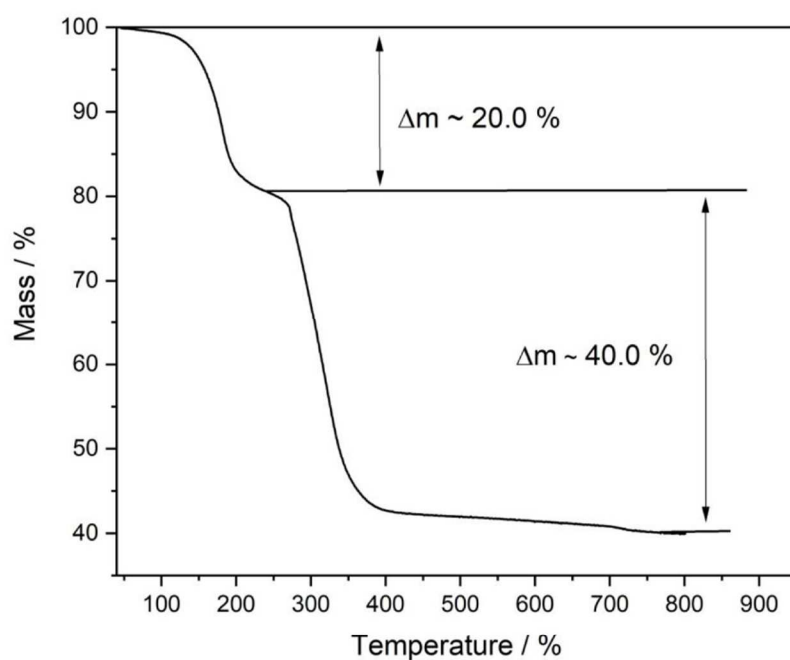


Figure S11. TG curve of $I_2@Ga-MIL-53-FcDC$ (black).

Table S1. Comparison of the measured and calculated mass losses observed in the TG curves of title compounds.

TG	Measured / %	Calculated / %	
Ga-MIL-53-FcDC-as			
40 – 220 °C	4.6	6.0	0.25 H ₂ O + 0.25 C ₃ H ₇ NO
240 – 700 °C	46.4	48.5	Linker decomposition
Residue	49.0	45.5	Ga ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃
Ga-MIL-53-FcDC-ac			
40 – 200 °C	0.8	1.0	0.2 H ₂ O
225 – 450 °C	51.2	51.1	Linker decomposition
Residue	48.0	47.9	Ga ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃
Pyz@Ga-MIL-53-FcDC			
40 – 220 °C	11.2	11.8	0.6 C ₄ N ₂ H ₄
220 – 830 °C	44.7	45.5	Linker decomposition
Residue	44.1	42.7	Ga ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃
I₂@Ga-MIL-53-FcDC			
40 – 230 °C	20.0	22.1	0.4 I ₂
240 – 800 °C	40.0	40.2	Linker decomposition
Residue	40.0	37.7	Ga ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃

5 UV/VIS-spectroscopy

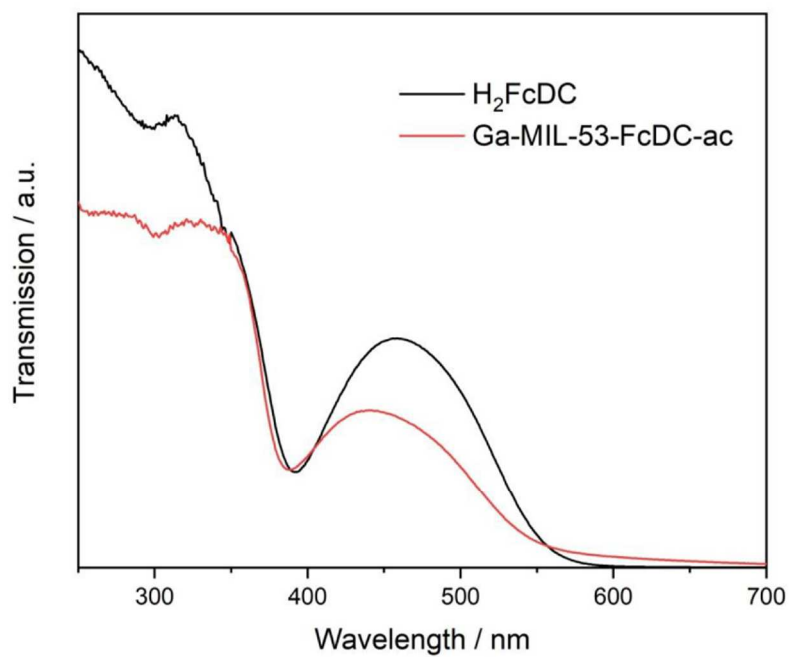


Figure S12. UV/VIS spectrum of H₂FcDC (black) in comparison to Ga-MIL-53-FcDC-ac (red).

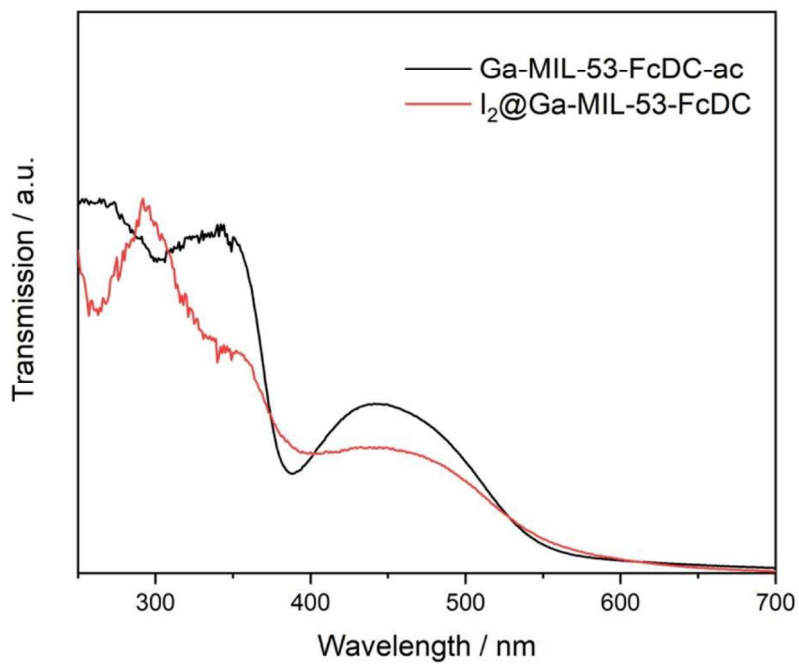


Figure S13. UV/VIS spectrum of Ga-MIL-53-FcDC-ac (black) in comparison to I₂@Ga-MIL-53-FcDC (red).

6 EPR Spectroscopy

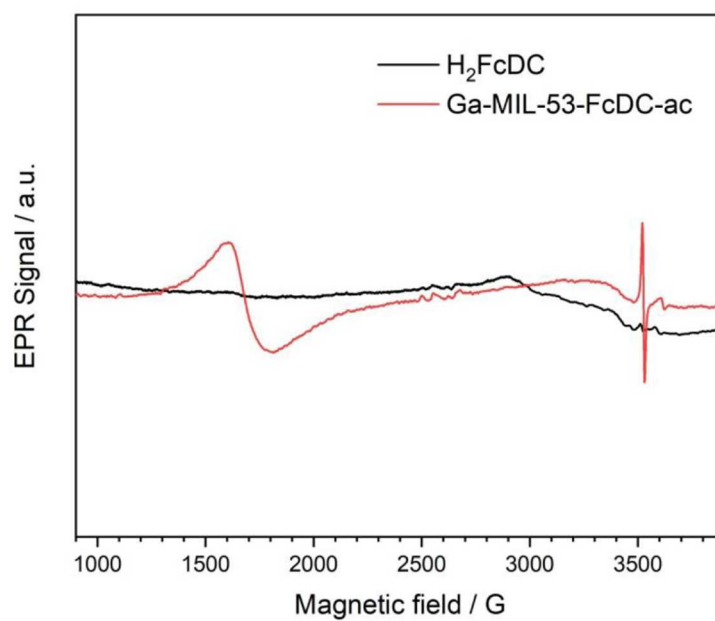


Figure S14. EPR spectrum of the title compound (red) in comparison to the EPR silent linker H_2FcDC .

7 Cyclovoltammetry

Ga-MIL-53-FcDC-ac was deposited in a matrix of the copolymer Nafion on the gold electrode. The gold electrodes were previously cleaned with 2-propanol by an ultrasonic bath treatment. The title compound (8 mg) was dispersed in a solution consisting of ethanol, water and Nafion (1 mL, 6 mL and 30 μ L, respectively) in an ultrasonic bath for 30 min. Afterwards a liquid film of the compound's dispersion was deposited on the electrode and dried in air over night. This procedure was repeated twice.

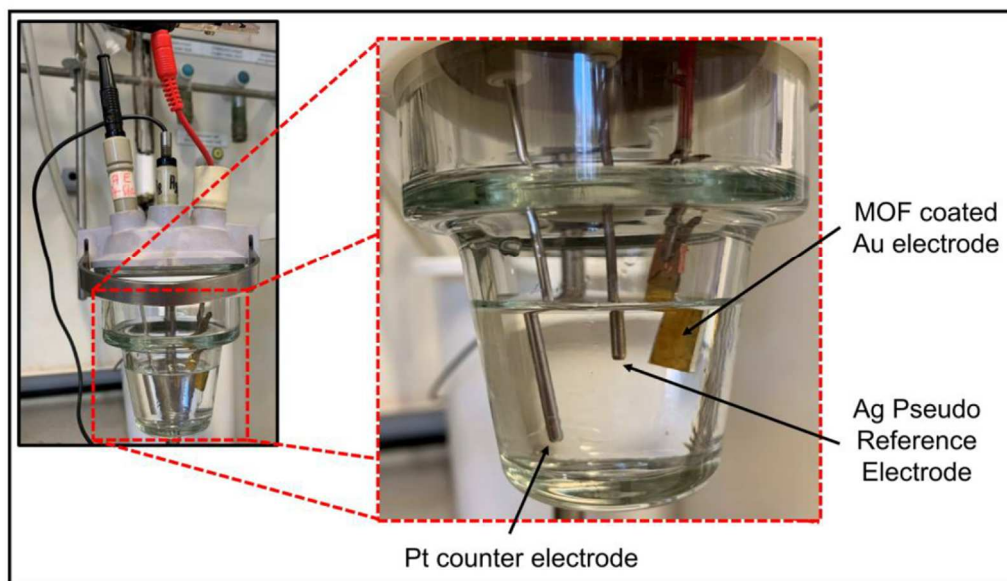


Figure S15. Photography of the CV experiment set-up.

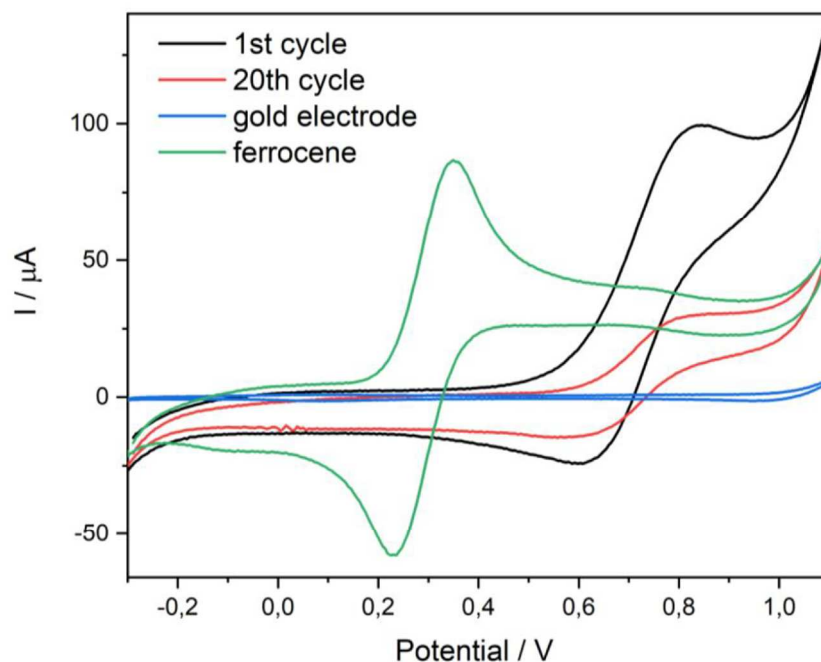


Figure S16. CV curves of Ga-MIL-53-FcDC on gold electrode: 1st cycle (black) and 20th cycle (red) using an Ag rod as a pseudo reference electrode. For comparison, the curves of the pure gold electrode (blue) and ferrocene in solution (green) are also shown. Solvent: acetonitrile, electrolyte:

0.01 mol/l NaPF_6 , working electrode: gold electrode, reference electrode: Ag rod and counter electrode: Pt rod.

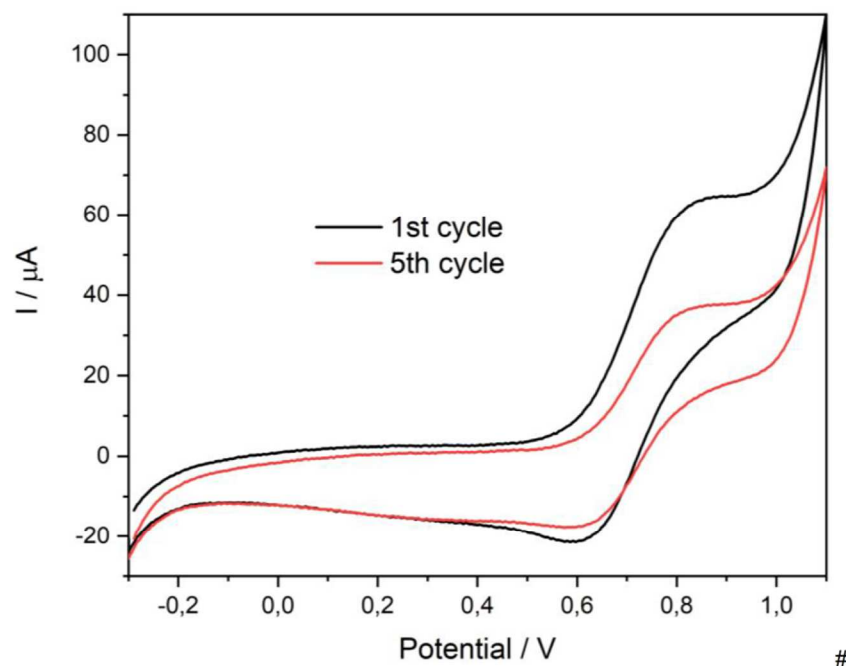


Figure S17. CV curves of Ga-MIL-53-FcDC (black (1st cycle) and red (5th cycle)) after washing the MOF coated gold electrode with acetonitrile. Solvent: acetonitrile, electrolyte: 0.01 mol/l NaPF_6 , working electrode: gold electrode, reference electrode: Ag rod and counter electrode: Pt rod.

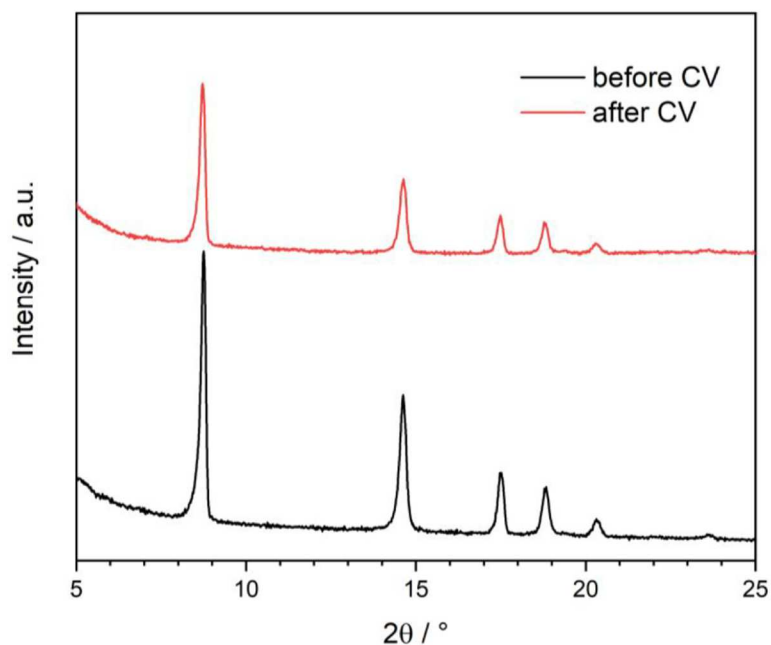


Figure S18. PXRD patterns of the MOF deposited on gold electrode before (black) and after the CV experiment (red).

8 SEM

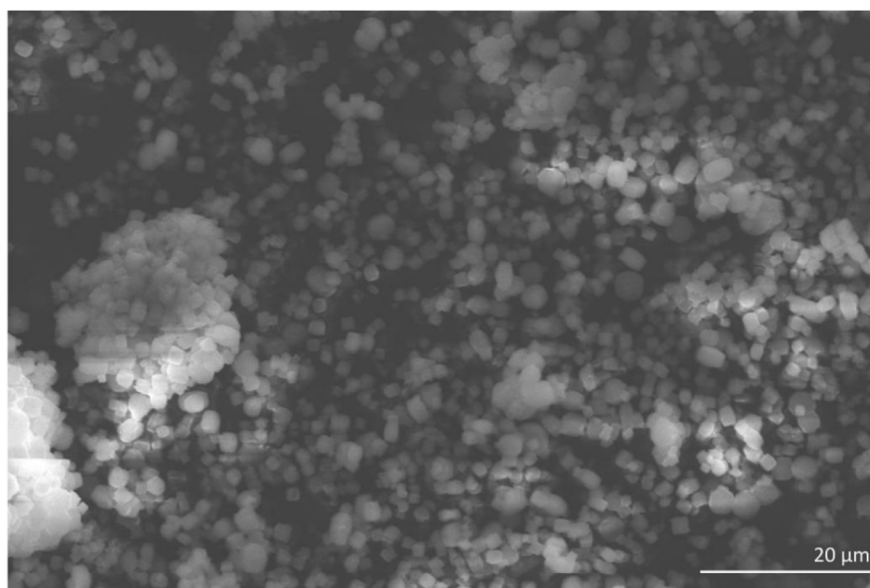


Figure S19. SEM Micrograph of Ga-MIL-53-FcDC.

9 CHN Analysis

Table S2. Comparison of the measured and calculated CHN values.

Compound	N / wt%	C / wt%	H / wt%
Ga-MIL-53-FcDC-as	0.6	39.5	2.6
Calc. $[\text{Ga}(\text{OH})(\text{FeC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4)] \cdot 0.25 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.25 \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	0.9	40.1	3.0
Ga-MIL-53-FcDC-ac	0.0	38.4	2.7
Calc. $[\text{Ga}(\text{OH})(\text{FeC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4)] \cdot 0.8 \text{H}_2\text{O}$	0.0	38.6	2.9
Pyz@Ga-MIL-53-FcDC	3.4	39.8	2.8
Calc. $[\text{Ga}(\text{OH})(\text{FeC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4)] \cdot 0.5 \text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 1.2 \text{H}_2\text{O}$	3.3	40.0	3.2
I₂@Ga-MIL-53-FcDC	0.0	28.4	2.1
Calc. $[\text{Ga}(\text{OH})(\text{FeC}_{12}\text{H}_8\text{O}_4)] \cdot 0.5 \text{I}_2$	0.0	29.7	1.9

10 Rietveld Refinement

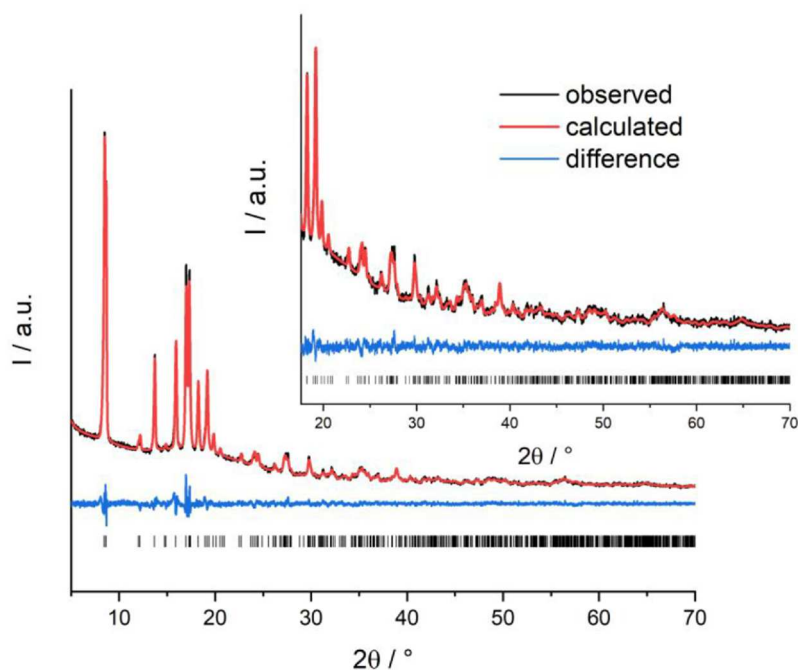


Figure S20. Rietveld plot of Pyz@Ga-MIL-53-FcDC. The measured PXRD pattern is shown in black, the calculated pattern in red and the difference between these plots is shown in blue. The black ticks are representing the allowed positions of reflections.

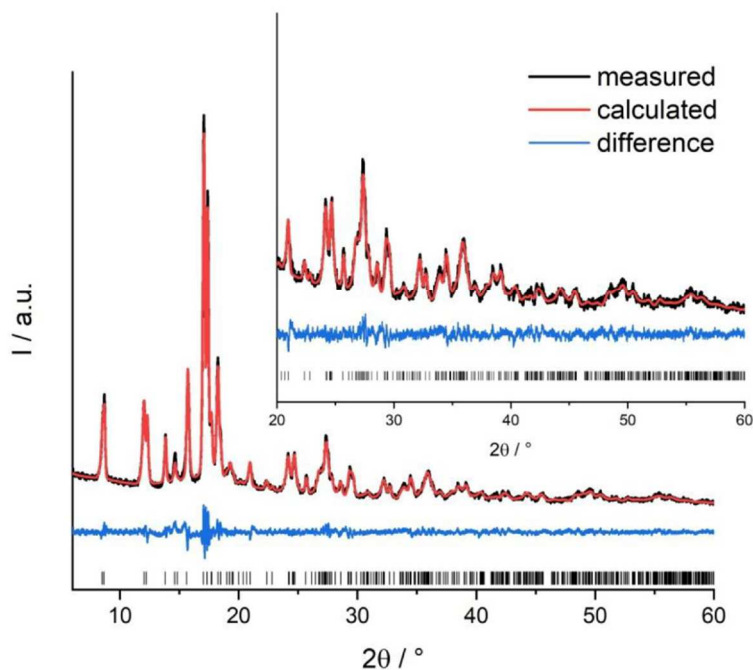


Figure S21. Rietveld plot of I₂@Ga-MIL-53-FcDC. The measured PXRD pattern is shown in black, the calculated pattern in red and the difference between these plots is shown in blue. The black ticks are representing the allowed positions of reflections.

11 Crystal Structures

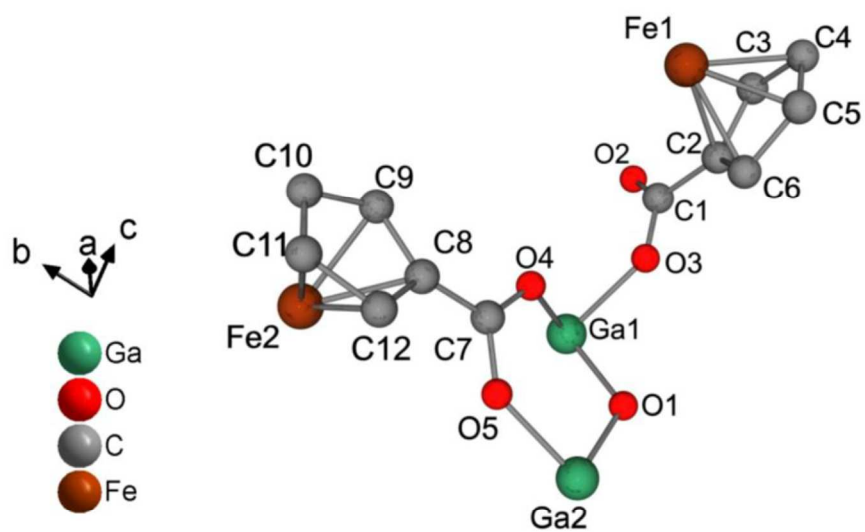


Figure S22. Representation of the asymmetric unit of Ga-MIL-53-FcDC-ac.

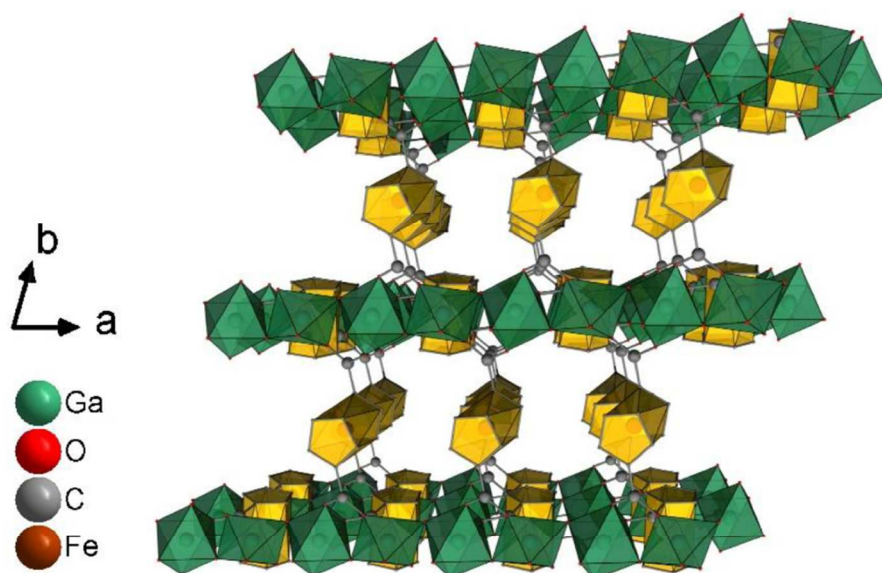


Figure S23. Representation of the structure of Ga-MIL-53-FcDC-ac seen along the c-axis.

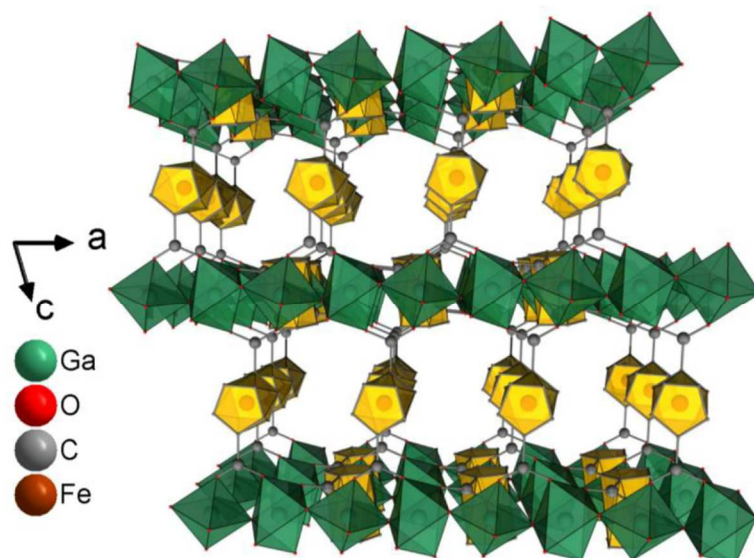


Figure S24. Representation of the structure of Ga-MIL-53-FcDC-ac seen along the *b*-axis.

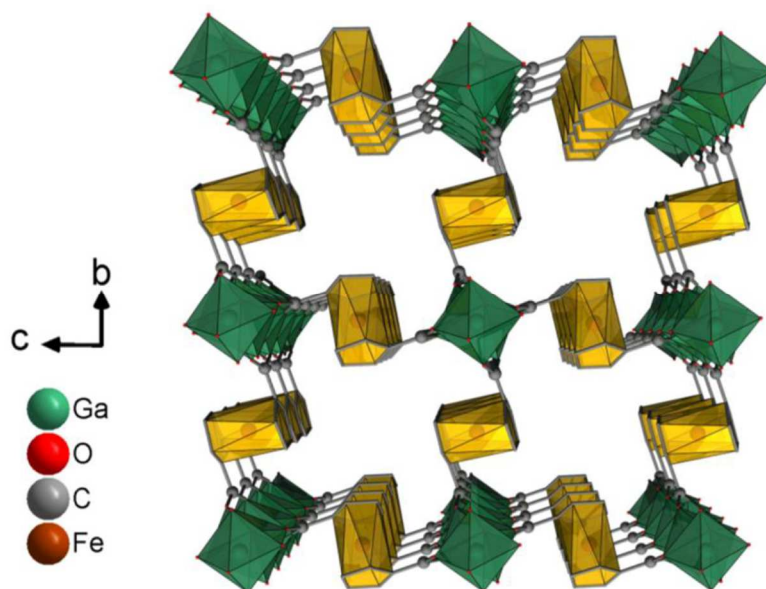


Figure S25. Representation of the structure of **Pyz@Ga-MIL-53-FcDC** seen along the *a*-axis, the dummy guest atoms are not shown.

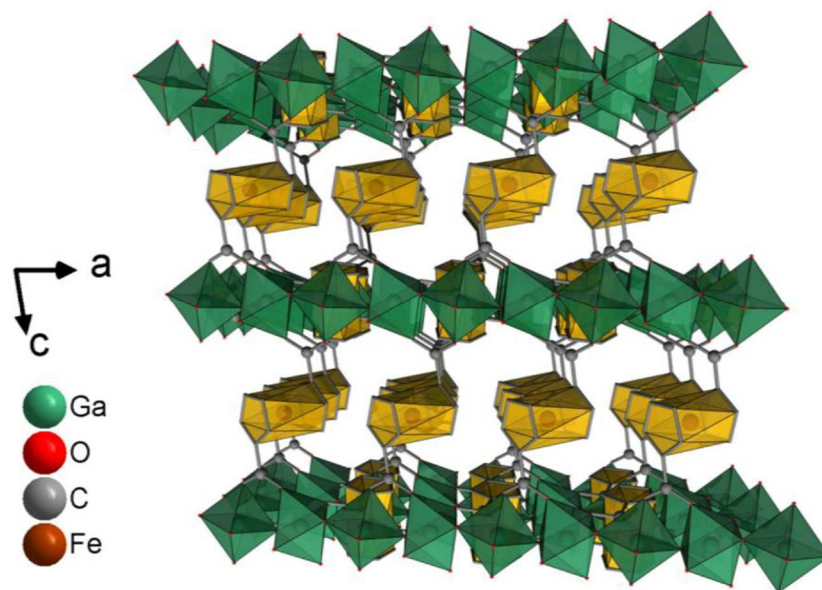


Figure S26. Representation of the structure of Pyz@Ga-MIL-53-FcDC seen along the *b*-axis, the dummy guest atoms are not shown.

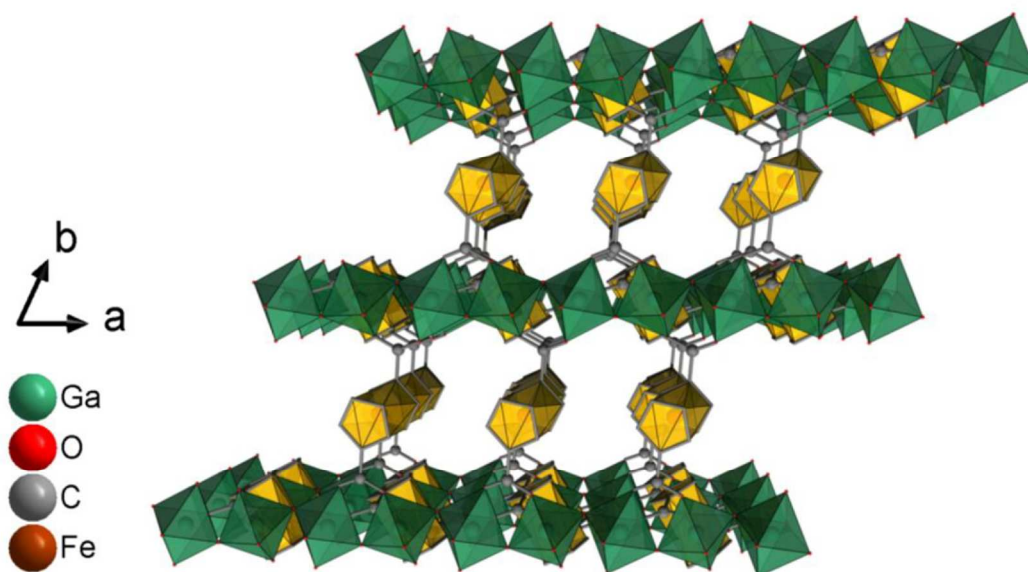


Figure S27. Representation of the structure of Pyz@Ga-MIL-53-FcDC seen along the *c*-axis, the dummy guest atoms are not shown.

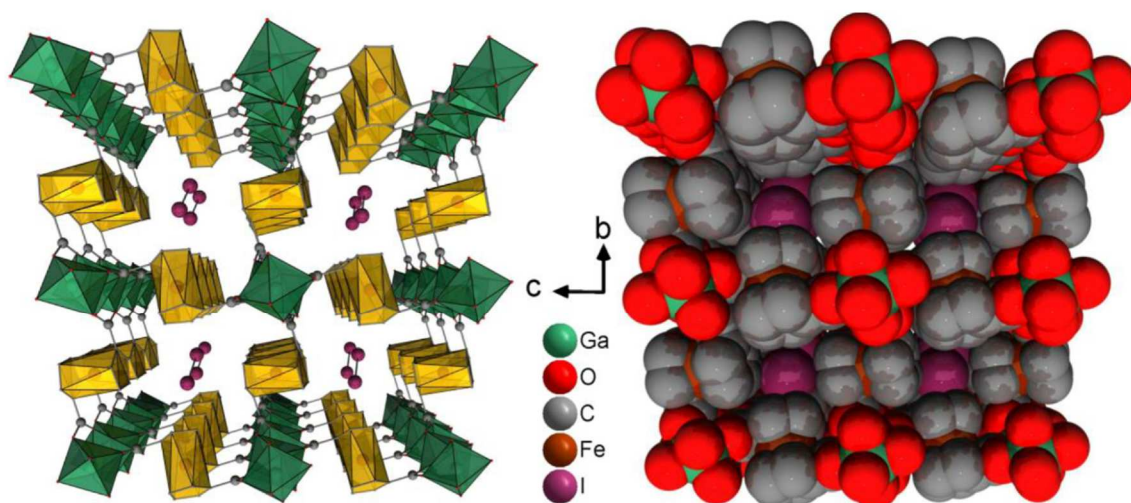


Figure S28 Schematic representation of the structure of $I_2@Ga-MIL-53-FcDC$ along the a -axis (left and right).

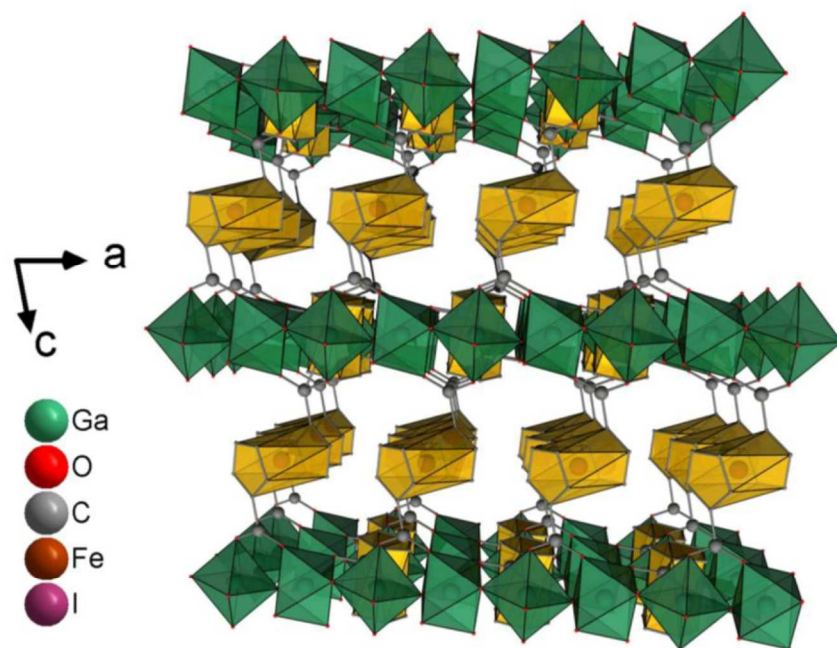


Figure S29. Representation of the structure of $I_2@Ga-MIL-53-FcDC$ seen along the b -axis, the guest atoms are not shown.

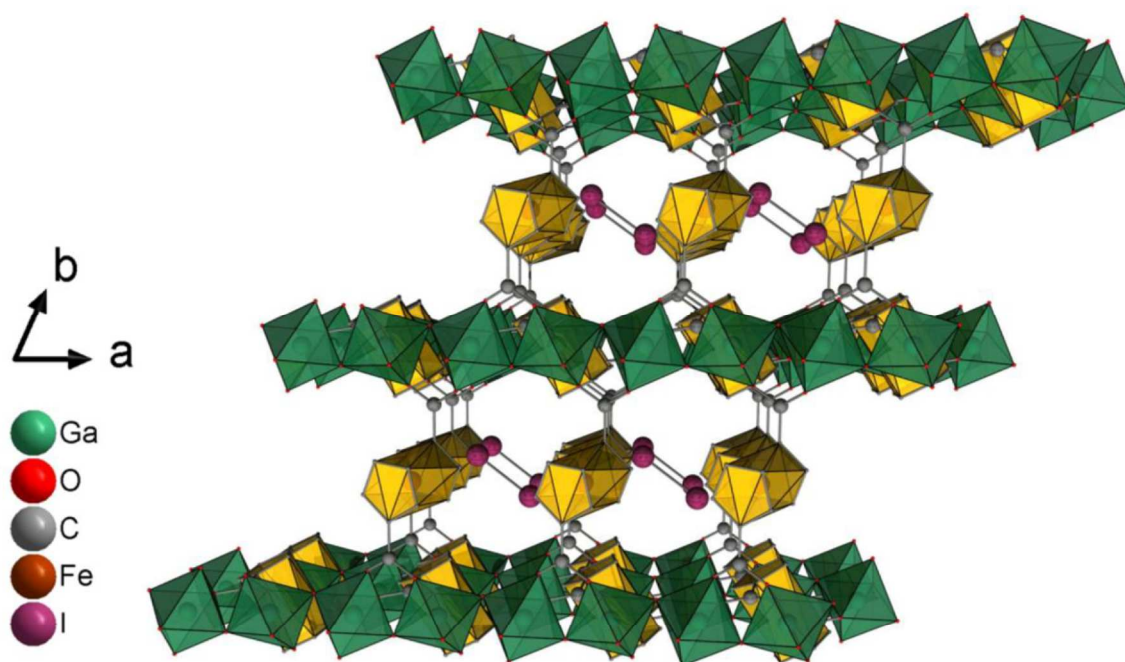


Figure S30. Representation of the structure of $I_2@Ga-MIL-53-FcDC$ seen along the c -axis.

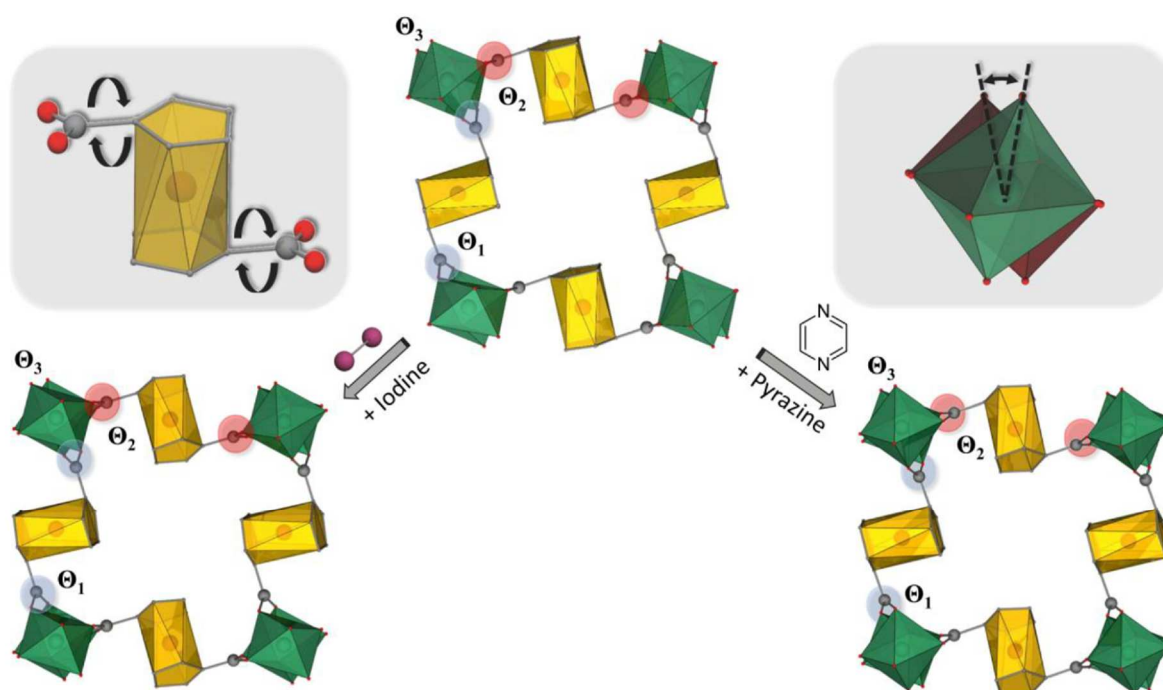


Figure S31. Representation of the flexible parts (Θ_1 , Θ_2 and Θ_3), the guest atoms are not shown.

Table S3. Values of the torsion angles Θ_1 , Θ_2 and Θ_3 of the different compound.

Compound	$\Theta_1 / ^\circ$	$\Theta_2 / ^\circ$	$\Theta_3 / ^\circ$
Ga-MIL-53-FcDC-ac	20.9(11)	8.6(16)	23.3(7)
Pyz@Ga-MIL-53-FcDC	12.0(8)	19.8(6)	20.4(4)
I₂@Ga-MIL-53-FcDC	8.1(15)	19.2(15)	23.9(9)

12 IR- and Raman Spectroscopy

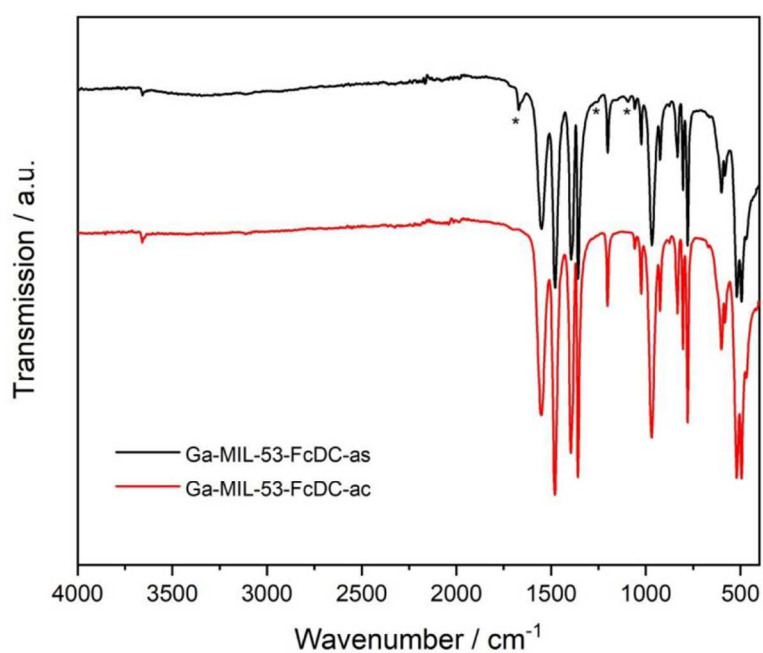
**Figure S32.** IR spectra of Ga-MIL-53-FcDC-as and Ga-MIL-53-FcDC-ac. The vibrational bands of DMF molecules are labelled with asterisks.

Table S4. Assignment of the detected vibrational bands of measured IR spectra.^[4]

Compound	Infrared Bands / cm ⁻¹	Vibrations
Ga-MIL-53-FcDC-as	3660	ν O-H
	1675	ν C=O (DMF)
	1545	ν C-O-O
	1477	ν C=C
	1360	ν C-O-O
	1253	ν N-CH ₃ (DMF)
	1095	rCH ₃ -N (DMF)
	802	δ C-H
	778	δ C-H
Ga-MIL-53-FcDC-ac	3660	ν O-H
	1546	ν C-O-O
	1477	ν C=C
	1354	ν C-O-O
	804	δ C-H
	778	δ C-H

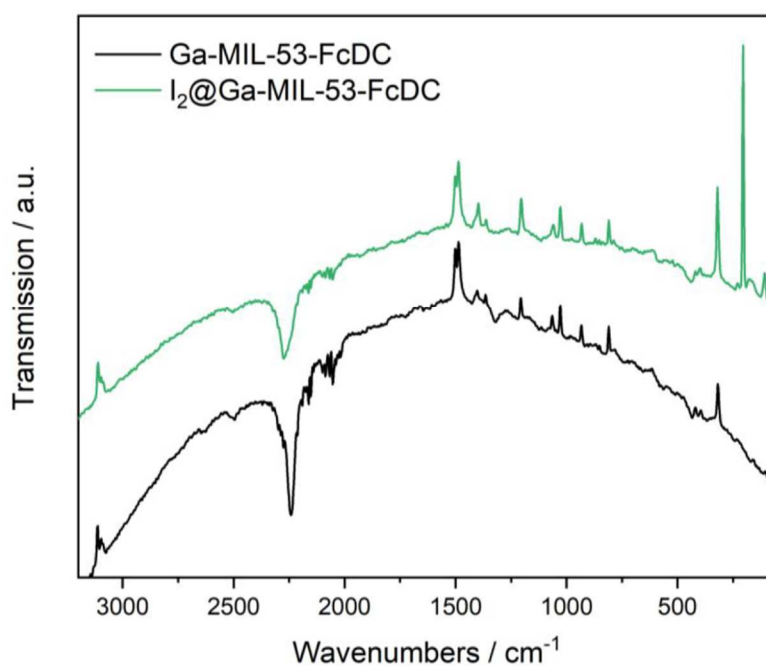


Figure S33. Raman spectra of Ga-MIL-53-FcDC-ac (black) and I₂@Ga-MIL-53-FcDC (green).

Table S5. Assignment of the detected vibrational bands of measured Raman spectra.^[5]

Compound	Raman Bands / cm ⁻¹	Vibrations
Ga-MIL-53-FcDC-ac	3110	vC-H (aromatic)
	3095	vC-H (aromatic)
	3087	vC-H (aromatic)
	1403	vC=C
	1363	vC=C
	1037	δC-H
	809	δC-H
	317	sym. ring-metal stretch.
I ₂ @Ga-MIL-53-FcDC	3112	vC-H (aromatic)
	3096	vC-H (aromatic)
	3088	vC-H (aromatic)
	1404	vC=C
	1362	vC=C
	1035	δC-H
	812	δC-H
	317	sym. ring-metal stretch.
	202	νI-I
	108	νI-I-I centrosymmetric stretch.

13 Gas Phase Guest Loading

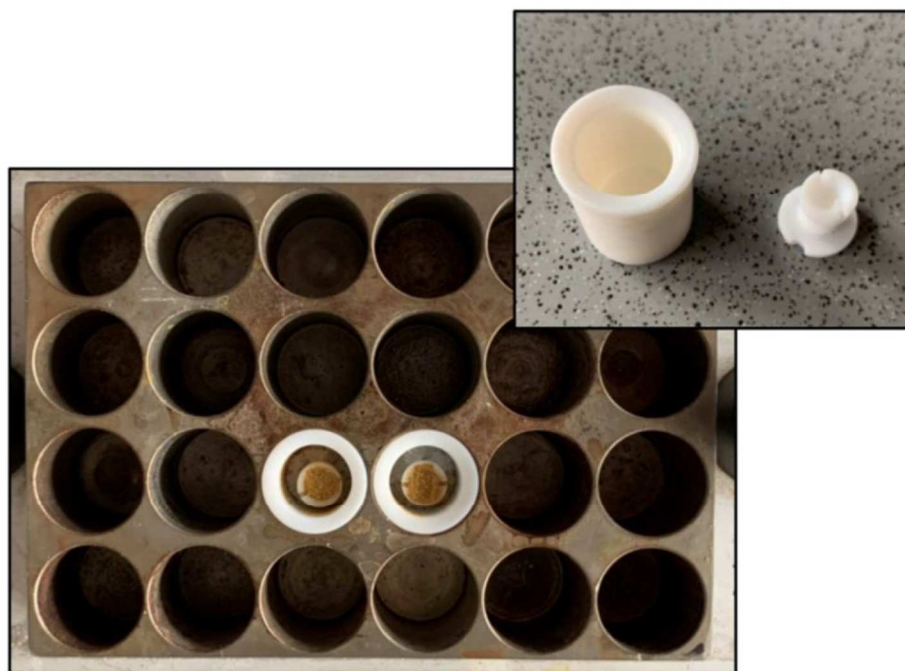


Figure S34. Photograph of the adsorption set-up of Pyz@Ga-MIL-53-FcDC. The activated sample of the MOF was placed on the teflon stage (top, right) and pyrazine was placed in the 2 mL teflon reactor (top, right).

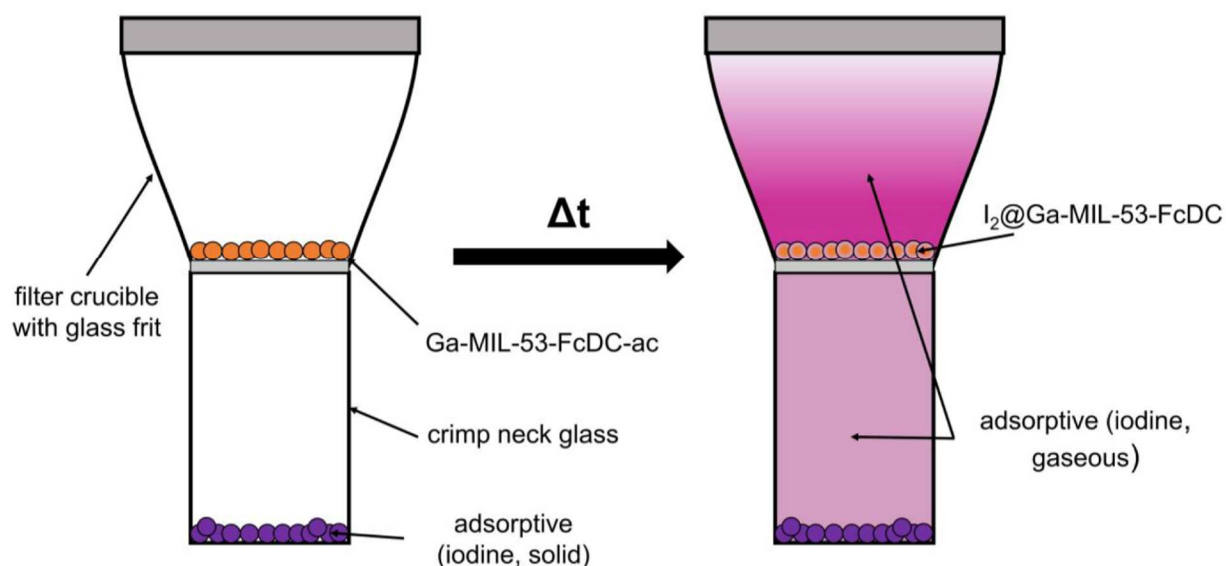


Figure S35. Schematic set-up of the adsorption process of $I_2@Ga-MIL-53-FcDC$.

14 Literature

- [1] Coelho Software, *Topas Academics 4.2*, Brisbane, **2007**.
- [2] Accelrys Inc, *Materials Studio Version 5.0*, San Diego, **2009**.
- [3] R. Roy, V. G. Hill and E. F. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 719–722.
- [4] a) E. Diana, R. Rossetti, P. L. Stanghellini, S. F. A. Kettle, *Inorg. Chem.* **1997**, 382–391; b) G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts*, 3. ed., repr. as paperback, 3. Aufl., Wiley, Chichester, **2010**; c) R. T. Bailey, A. H. Curran, *J. Mol. Structure* **1970**, 391–398; d) S. Olejnik, A. M. Posner & J. P. Quirk, *Clays Clay Miner.* **1971**, 83–94.
- [5] a) T. V. Long jun. and F. R. Huege, *Chem. Commun.* **1968**, 1239b - 1241; b) P. H. Svensson, L. Kloo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2449–2455.

12 Berechnungen des Rotationsprofils von 1,1'-Ferrocendicarbonsäure

1,1'-Ferrocenedicarboxylic acid - rotational profile

1,1'-Ferrocenedicarboxylic acid - rotational profile

The energy profile of the ring torsion of both cyclopentadienyl (Cp) rings into the 1,1'-Ferrocenedicarboxylic acid molecule (FDA in the following) was investigated. The first task was to develop a suitable calculation setup, since this type of rotation is nontrivial to define in terms of internal coordinates. We need to define the torsion around the vertical rotational axis, which goes through the iron atom and the mid points of both Cp rings. At least one dummy atom must be introduced if the profile shall be calculated by a direct relaxed surface coordinate scan and not by e.g. by manual rotation of fixed Cp rings by means of a separate script.

Gaussian allows for the definition of dummy atoms but it is not possible to include them into definitions of redundant internal coordinates as they are needed for relaxed surface scans. Therefore, the orca program package was chosen for the QM calculations. There it is possible to include those dummy atoms in coordinate definitions. The dihedral rotation coordinate used for all subsequent calculations presented here is shown in fig. 1. We see that both Cp ring carbon atoms with carboxylic substituents as well as the central iron atom and one dummy atom located in the center of the upper Cp ring are included.

It turned out that this definition alone is not sufficient. During the dihedral scan the dummy atom moved to the carbon atoms of the ring, resulting in merged atoms and abortion of the calculation. To avoid that, three bond length constraints designed to hold the dummy atom in the center of the Cp ring were added to the calculation setup (see fig. 1, as well).

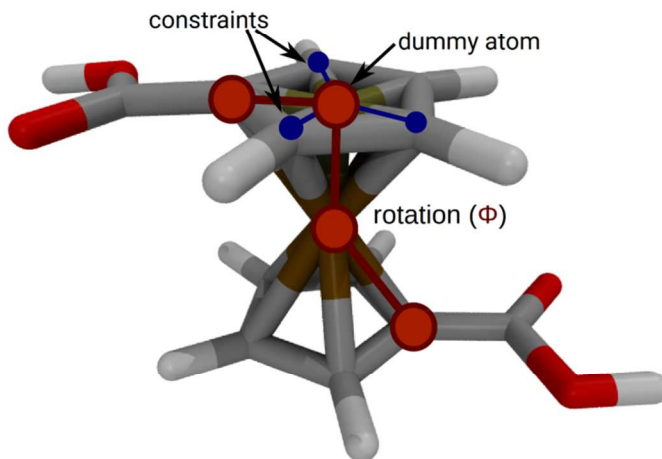


Figure 1: Definition of the dihedral scan (rotation) coordinate and the needed constraints.

With this setup, the first relaxed scan of FDA was done with the B3LYP functional – including the D3 dispersion correction by Grimme – and the def2-SVP basis set. The results are shown in fig. 2.

1,1'-Ferrocenedicarboxylic acid - rotational profile

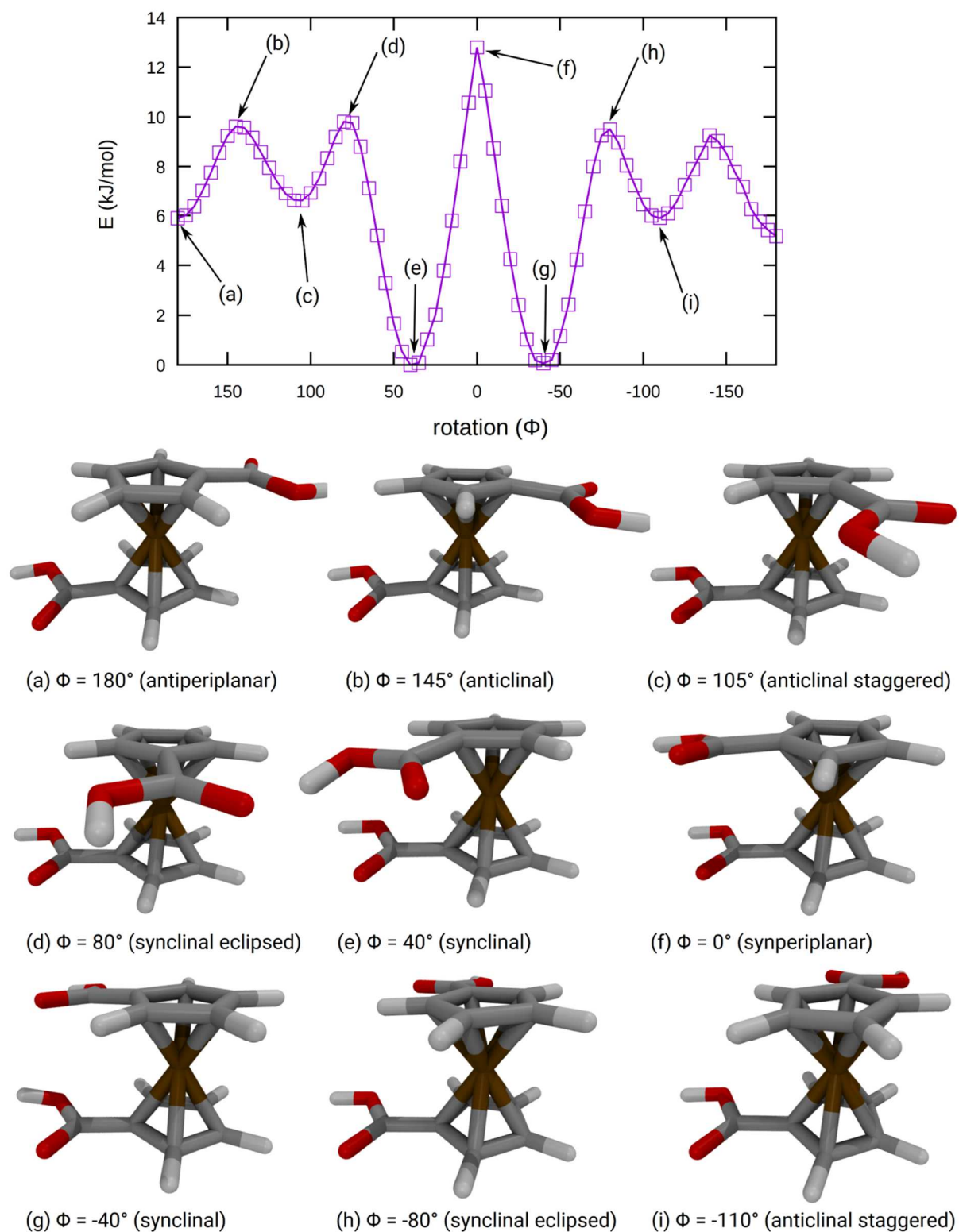


Figure 2: Results of the first relaxed surface dihedral scan of the FDA molecule, calculated with B3LYP+D3/def2-SVP.

1,1'-Ferrocenedicarboxylic acid - rotational profile

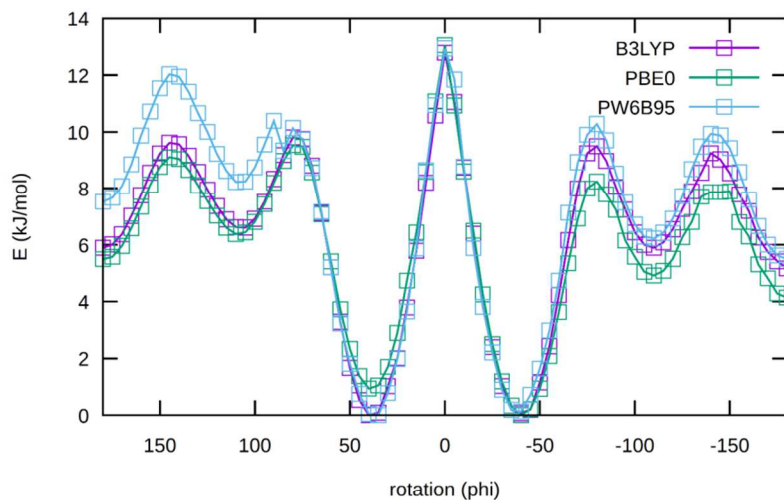


Figure 3: Results of the first relaxed surface dihedral scan of the FDA molecule, calculated with different DFT functionals.

If we compare the obtained rotational profile with e.g. the ring torsion profile of unsubstituted ferrocene obtained by Silva *et al.* (J. Mol. Struc. 1078 (2014), 90-105, fig. 1), it becomes obvious that the positions of the minima and maxima (a) to (d) as well as (h) to (i) from fig. 1 closely resemble those of the reference. The barrier of about 2 kJ/mol is also reproduced quite well. This indicates that the carboxylic groups merely interact with another unless they approach quite closely (i.g. with a torsional angle of less than 60° - 70°).

The regions of close contact, on the other hand, are altered significantly (at least with respect to the modest energy scale). The *synclinal* minima at (e) and (g) have significantly lower energies (approx. 6 kJ/mol) than in the unsubstituted ferrocene, indicating a relevant stabilization of nearby carboxylic groups. The *synperiplanar* structure is unfavored, with approx. 3 kJ/mol higher energy than the unsubstituted ferrocene.

Overall, the *synclinal* conformation is the most stable one, followed by the *antiperiplanar* conformation at $\phi = \pm 180^\circ$.

Next, a comparison of different DFT functionals was made. Besides B3LYP, the PBE0 and the PW6B95 functionals, all with D3 dispersion correction, were used. The def2-SVP basis set was used.

The relaxed surface torsional scan profiles are shown in fig. 3, the relative energies of the important conformers are shown in table 1. The different functionals show good agreement, with deviations below 2-3 kJ/mol for all scanned angles. Small hysteresis effects (1-2 kJ/mol) are visible when comparing the $+180^\circ$ and -180° energies, which should of course be identical.

1,1'-Ferrocenedicarboxylic acid - rotational profile

Table 1: Relative energies of the different FDA conformations as calculated with three different DFT functionals and the def2-SVP basis set. All values in kJ/mol.

	B3LYP	PBE0	PW6B95
antiperiplanar (180 °)	5.90	5.51	7.54
anticlinal (145 °)	9.62	9.10	12.04
anticlinal staggered (105 °)	6.61	6.38	8.24
synclinal eclipsed (80 °)	9.80	9.51	10.12
synclinal (40 °)	0.00	0.94	0.00
synperiplanar (0 °)	12.76	13.05	12.92
synclinal (-40 °)	0.08	0.00	0.13
synclinal eclipsed (-80 °)	9.46	8.22	10.27
anticlinal staggered (-105 °)	5.87	4.93	6.23
anticlinal (-145 °)	9.22	7.86	9.92
antiperiplanar (-180 °)	5.17	4.11	5.51

Next, a larger basis set was used for energy calculations. Since the def2-SVP basis has only double-zeta quality, the def2-TZVPP basis of triple zeta quality was tried. Relaxed surface scans with this basis are more expensive, therefore single point energies were first calculated for the resulting structures of the previous relaxed surface scans. The results are shown in fig. 4. The agreement between the basis sets is very poor, the def2-TZVPP energy shapes differ qualitatively from the def2-SVP ones. A probable reason is that the def2-SVP basis set used for the scans is too small, with results far from basis set convergence.

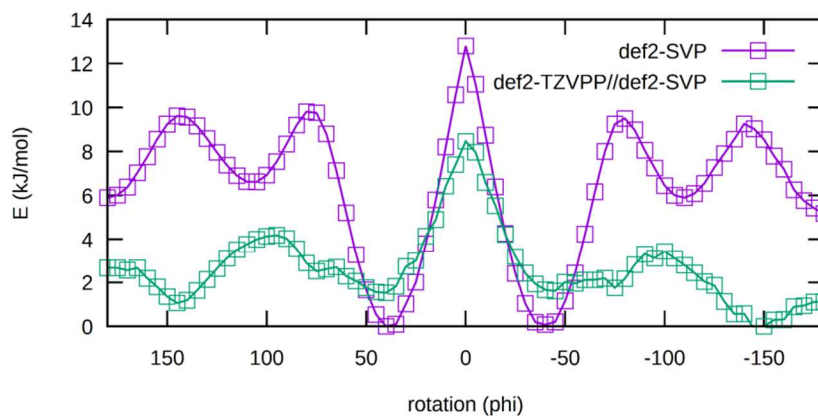
In the next step, the relaxed surface scans were repeated with the same functionals and the def2-TZVPP basis set. The results are shown in fig. 5, where they are again compared to the def2-SVP scans. The energy shapes of the def2-TZVPP scans are indeed similar to the single point energies on the def2-SVP structures, main difference is the much smoother course of the curves.

Therefore, it can be stated that the double and triple zeta basis sets result in qualitatively different energy shapes for all three functionals. At triple zeta quality, the synperiplanar conformation still has the highest energy of all, with the synclinal conformations as adjacent minima, slightly shifted to larger angles. All other conformations, however, have changed their energetic properties. Both the antiperiplanar and anticlinal staggered structures (slightly shifted to lower angles) are now local maxima instead of minima, and the anticlinal structure the other way round. The synclinal eclipsed structure is no longer a stationary point at all.

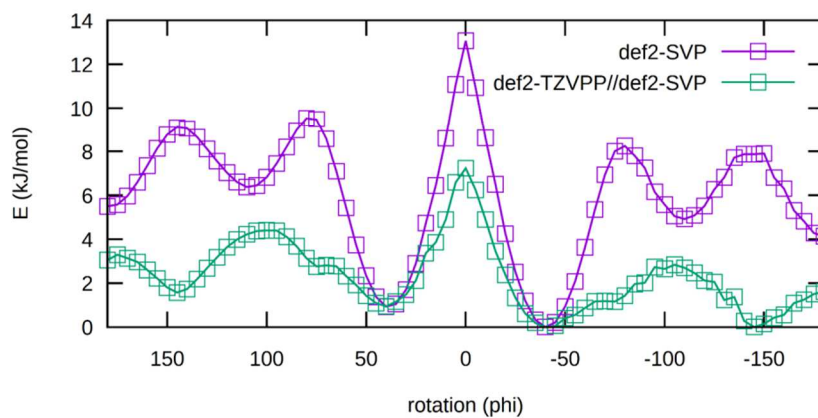
If the def2-TZVPP energies calculated with the different DFT functionals are compared with each other (fig. 6) one can see good agreement.

Finally, in order to get an even more accurate representation of the FDA ring rotational

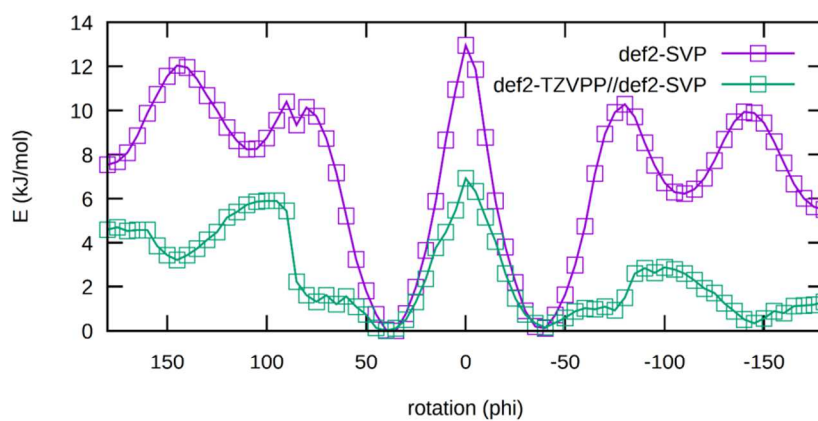
1,1'-Ferrocenedicarboxylic acid - rotational profile



(a) B3LYP



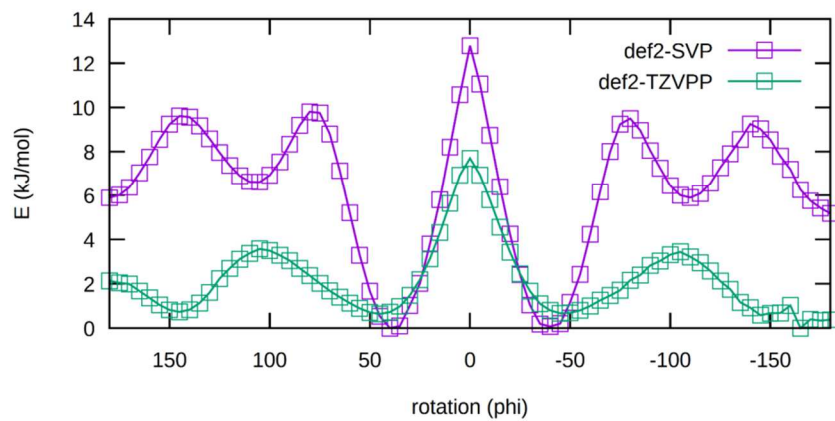
(b) PBE0



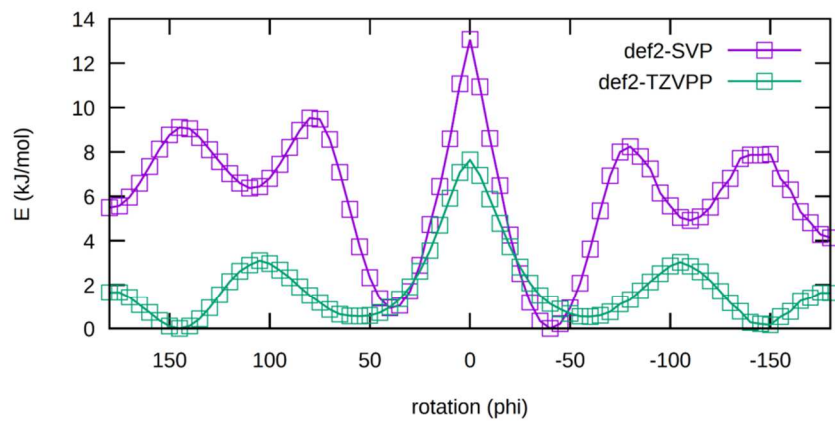
(c) PW6B95

Figure 4: Cp-ring rotational profiles of the FDA molecule, calculated by means of different DFT functionals, shown are scans with the def2-SVP basis sets and single point energies with the def2-TZVPP basis set calculated on the same structures.

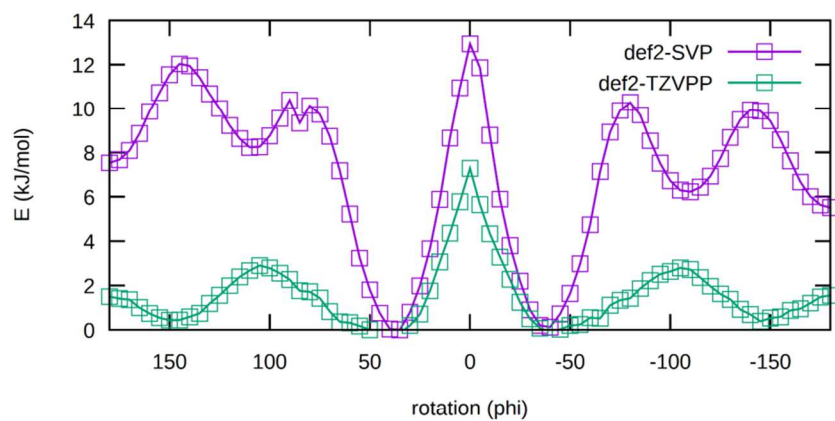
1,1'-Ferrocenedicarboxylic acid - rotational profile



(a) B3LYP



(b) PBE0



(c) PW6B95

Figure 5: Cp-ring rotational profiles of different DFT functionals, direct comparison of scans with the def2-SVP and def2-TZVPP basis sets.

1,1'-Ferrocenedicarboxylic acid - rotational profile

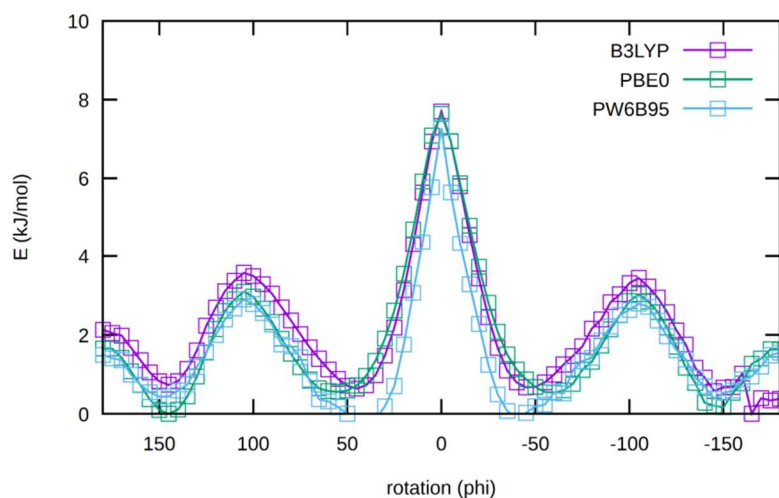
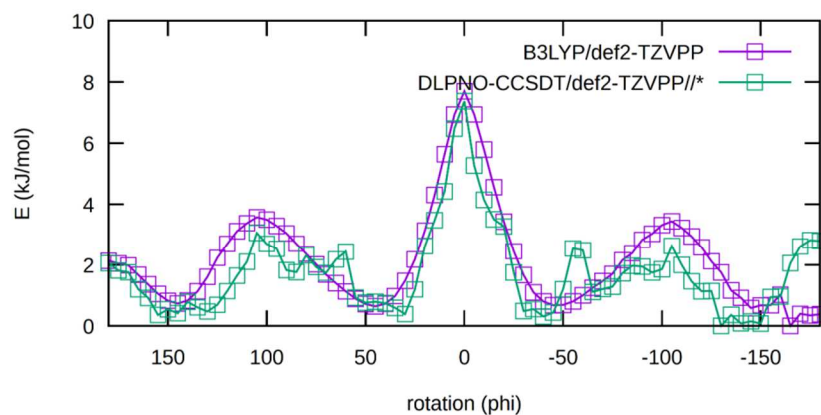


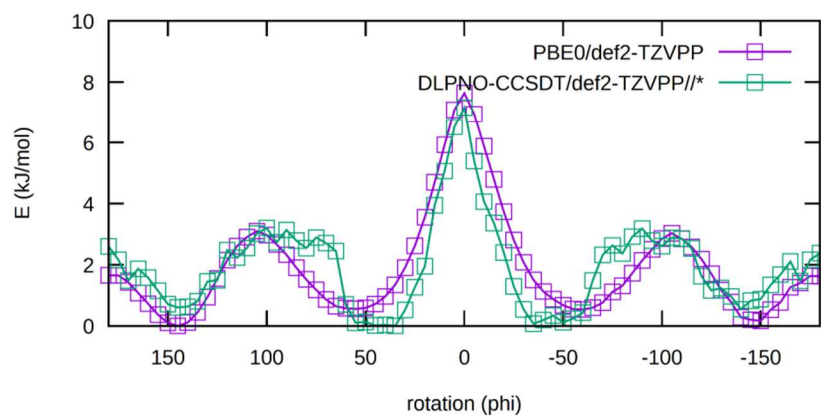
Figure 6: Comparison of the different def2-TZVPP relaxed surface scans.

energy profile, DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVPP energies were calculated on the structures of the DFT/def2-TZVPP relaxed surface scans. The results are shown in fig. 7. The CCSD(T) energies show some noise but have the same qualitative shape as the DFT calculations with the same basis set. The energies of both DFT/def2-TZVPP and DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVPP//DFT/def2-TZVPP of all important DFA ring rotation conformations are also listed in table 2, where no energies of the synclinal eclipsed conformations are noted since they impose no stationary points on the energy profile. The energetic ordering of the different conformations is mostly the same for all methods listed here.

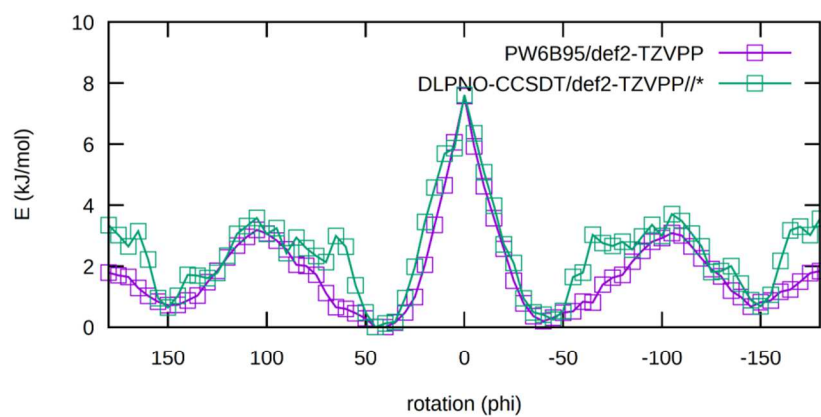
1,1'-Ferrocenedicarboxylic acid - rotational profile



(a) B3LYP



(b) PBE0



(c) PW6B95

Figure 7: Cp-ring rotational profiles of different DFT functionals, comparison of DFT energies with the def2-TZVPP basis set and DLPNO-CCSD(T) energies of the same structures, calculated with the same basis set.

1,1'-Ferrocenedicarboxylic acid - rotational profile

Table 2: Relative energies of the different FDA conformations as calculated with three different DFT functionals and the def2-TZVPP basis set (scan) and DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVPP on the optimized structures (improved). All values in kJ/mol.

	B3LYP		PBE0		PW6B95	
	scan	improved	scan	improved	scan	improved
antiperiplanar (180 °)	2.12	2.05	1.67	2.58	1.76	3.32
anticlinal (145 °)	0.74	0.43	0.00	0.63	0.69	0.64
anticlinal staggered (105 °)	3.56	3.05	3.10	3.20	3.16	3.55
synclinal eclipsed (80 °)	-	-	-	-	-	-
synclinal (40 °)	0.65	0.36	0.53	0.00	0.00	0.00
synperiplanar (0 °)	7.73	7.36	7.62	7.13	7.54	7.58
synclinal (-40 °)	0.67	0.30	0.54	0.09	0.19	0.23
synclinal eclipsed (-80 °)	-	-	-	-	-	-
anticlinal staggered (-105 °)	3.42	2.59	3.00	3.16	3.04	3.67
anticlinal (-145 °)	0.57	0.09	0.16	0.56	0.65	0.66
antiperiplanar (-180 °)	0.41	2.80	1.59	2.39	1.82	3.55

Curriculum Vitae

Jannik Benecke

Persönliche Daten

Jannik Benecke

geb. 28.01.1992, in Buxtehude

Staatsangehörigkeit: deutsch

Bildungsweg

07/2018 – heute	Promotionsstudium: Chemie Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Institut für Anorganische Chemie Promotionsthema: „Synthese und Charakterisierung neuer Redox-aktiver Metall-organischen Gerüstverbindungen mit 1,1'-Ferrocendicarboxylationen.“
10/2016 – 06/2018	Master-Studium: Chemie Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Institut für Anorganische Chemie Abschluss: Master of Science (M.Sc.) Chemie Masterarbeitsthema: „Synthese und Charakterisierung von Ferrocen-basierten Metall-Organischen Gerüstverbindungen.“
05/2017 – 06/2017	DAAD Erasmus+ - Stipendium Forschungsprojekt: „Metall-Organische Gerüstverbindungen für biomedizinische Anwendungen.“ School of Chemistry, University of St. Andrews St. Andrews, Schottland
10/2012 – 10/2016	Bachelor-Studium: Chemie Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Abschluss: Bachelor of Science (B.A.) Chemie Bachelorarbeitsthema: „Untersuchung der strukturellen Flexibilität von [Al(OH)(CDC)] (CDC ²⁻ = trans-Cyclohexandicarboxylat).“
08/2008 – 06/2011	Allgemeine Hochschulreife BBS Buxtehude Fachgymnasium Wirtschaft

Praxiserfahrung

08/2016 – 10/2016	Praktikum (im Rahmen des Studiums) Tesa SE (Forschung und Entwicklung, speziell Produktentwicklung) Norderstedt
-------------------	--

Tagungsbeiträge

Poster:

Structure and properties of redox active and permanently porous ferrocene based MOFs.

J. Benecke, Norbert Stock, und Helge Reinsch

3. Euro-MOF-Tagung 2019, Paris

Publikationen

Combined in- and ex situ studies of pyrazine adsorption into the aliphatic MOF Al-CAU-13: structures, dynamics and correlation

Helge Reinsch, Jannik Benecke, Martin Etter, Niclas Heidenreich und Norbert Stock

Dalton Trans., **2017**, 46, 1397-1405. DOI:10.1039/c6dt03998g

A porous and redox active ferrocenedicarboxylic acid based aluminium MOF with a MIL-53 architecture.

Jannik Benecke, Sebastian Mangelsen, Tobias A. Engesser, Thomas Weyrich, Jannik Junge, Norbert Stock und Helge Reinsch

Dalton Trans., **2019**, 48, 16737-16743. DOI:10.1039/C9DT03489G

A Scandium MOF with an Unprecedented Inorganic Building Unit, Delimiting the Micropore Windows

Pia Rönfeldt, Erik Svensson Grape, Andrew Ken Inge, Dmitri V. Novikov, Azat Khadiev, Martin Etter, Timo Rabe, Jannik Benecke, Huayna Terraschke und Norbert Stock

Inorg. Chem., **2020**, 59, 13, 8995–9004. DOI:10.1021/acs.inorgchem.0c00840

Polymorphous Indium Metal–Organic Frameworks Based on a Ferrocene Linker: Redox Activity, Porosity, and Structural Diversity

Jannik Benecke, Erik Svensson Grape, Alexander Fuß, Stephan Wöhlbrandt, Tobias A. Engesser, Andrew Ken Inge, Norbert Stock, Helge Reinsch

Inorg. Chem., **2020**, 59, 14, 9969–9978. DOI:10.1021/acs.inorgchem.0c01124

Observation of three different linker conformers in a scandium ferrocenedicarboxylate coordination polymer

Jannik Benecke, Erik Svensson Grape, Tobias A. Engesser und Helge Reinsch

CrystEngComm, **2020**, 22, 5569-5572. DOI:10.1039/D0CE00986E

Influence of Thermal and Mechanical Stimuli on the Behavior of Al-CAU-13 Metal–Organic Framework

Michael T. Wharmby, Felicitas Niekel, Jannik Benecke, Steve Waitschat, Helge Reinsch, Dominik Daisenberger, Norbert Stock, and Pascal G. Yot

Nanomaterials, **2020**, 10, 1698. DOI:10.3390/nano10091698

A flexible and porous ferrocene based gallium MOF with MIL-53 architecture.

Jannik Benecke, Alexander Fuß, Tobias A. Engesser, Norbert Stock und Helge Reinsch

Eur. J. Inorg. Chem., **2021**, 713–719. DOI: 10.1002/ejic.202001085

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig –abgesehen von der wissenschaftlichen Betreuung durch meinen Betreuer Herrn Prof. Stock – und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt. Teile der Arbeit wurden in den genannten Journalen als wissenschaftliche Beiträge bereits veröffentlicht oder wurden zur Veröffentlichung eingereicht. Ich erkläre hiermit, dass ich noch keinen Promotionsversuch unternommen habe und dass die Arbeit unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgesellschaft entstanden ist.

Kiel, 18.08.2021

(Jannik Benecke)